

1908.

LIBRARY  
MICHIGAN STATE NORMAL  
COLLEGE.

N. 9.

1908  
ANNALEN  
DER  
P H Y S I K.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. v. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 26. HEFT 4.

DER GANZEN REIHE 331, BANDES 4. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEHEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT VIER TAFELN.



LEIPZIG, 1908.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den  
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in  
15 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 M.

(Ausgegeben am 28. Juli 1908.)

# Inhalt.

	Seite
1. G. Quincke. Die Schaumstruktur des Schwefels und deren Einfluß auf Doppelbrechung, Dichroismus, elektrische Eigenschaften und Kristallbildung. (Hierzu Taf. II—V.) . . . . .	625
2. J. Laub. Über die durch Röntgenstrahlen erzeugten sekundären Kathodenstrahlen . . . . .	712
3. Erich Pringal. Über den wesentlichen Einfluß von Spuren nitroser Gase auf die Kondensation von Wasserdampf . . . . .	727
4. Ludwig Silberstein. Über elektromagnetische Unstetigkeitsflächen und deren Fortpflanzung . . . . .	751
5. Joh. Koenigsberger und R. Bender. Über die absolute und relative Größe des Phasensprunges bei senkrechter Reflexion an Metallen und Metallverbindungen. . . . .	763
6. A. Pflüger. Die Gesetze der Temperaturstrahlung und die Intensitätsverteilung im Spektrum der Quecksilberlampe . . . . .	789
7. J. Stark. Über die Spektra des Sauerstoffs (Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen) . . . . .	806

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Beim Kaiserlichen Torpedoversuchskommando in Kiel ist die Stelle eines zweiten

## Physikers

als remuneratorisch beschäftigter wissenschaftlicher Hilfsarbeiter für **drahtlose Telegraphie** zum 1. Oktober d. J. zu besetzen. Die Anstellung erfolgt auf dreimonatige Kündigung. Die Remuneration beginnt mit jährlich 3000 M. und steigt in Jahrestufen von 200 M. bis auf 4000 M. Promovierte Physiker oder Diplomingenieure mit guter physikalischer Ausbildung wollen ihre Bewerbungen mit Lebenslauf, Leumundszeugnis, genauen Angaben über Bildungsgang und etwaige praktische Tätigkeit, Zeugnisabschriften und Angabe des Militärverhältnisses bis 15. August an das Kaiserliche Torpedoversuchskommando in Kiel einreichen. Es können nur Bewerber berücksichtigt werden, die bereits Erfahrungen auf dem Gebiete der drahtlosen Telegraphie besitzen.



12

25

2

7

1

3

9

6

n

n

e

n

n

t

s

n

r

t

t

a

a

a

i

-

s

r

t

t

e

e

a

i

a

e

e

i

a



# ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 26.

## 1. Die Schaumstruktur des Schwefels und deren Einfluß auf Doppelbrechung, Dichroismus, elektrische Eigenschaften und Kristallbildung; von G. Quincke.

(Hierzu Taf. II—V.)

§ 187. *Allotrope Modifikationen des Schwefels.* Geschichtliches. E. Mitscherlich<sup>1)</sup> unterscheidet drei allotrope Modifikationen  $\alpha\beta\gamma$ -Schwefel.  $\alpha$ -Schwefel kristallisiert aus Lösungen in Schwefelkohlenstoff in hellgelben rhombischen Oktaedern,  $\beta$ -Schwefel aus langsam erkaltetem geschmolzenen Schwefel in braunen Prismen.  $\gamma$ -Schwefel ist amorph, weich oder plastisch, später fest, ist in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich und wird durch schnelle Abkühlung des längere Zeit über 300° erhitzten geschmolzenen Schwefels erhalten. Nach Mitscherlich werden beim Übergange von prismatischem in oktaedrischen Schwefel 2,27 Kalorien frei. Bei Überführung des unlöslichen Schwefels in rhombischen findet keine Wärmeentwicklung oder Wärmeabsorption statt.  $\alpha\beta\gamma$ -Schwefel haben nach Marchand und Scheerer<sup>2)</sup> verschiedenes spezifisches Gewicht,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Schwefel nach Brodie<sup>3)</sup> und Gernez<sup>4)</sup> verschiedenen Schmelzpunkt. Spring<sup>5)</sup> fand Schwefel, der aus Eisenchlorürlösung mit einem Strom Schwefelwasserstoff erhalten war, in Schwefelkohlenstoff zum Teil löslich, zum Teil unlöslich. Das spezifische Gewicht des ersteren betrug 2,005 bei 10°, des letzteren 1,785 bei 18°.

Der geschmolzene Schwefel zeigt beim Abkühlen ein Minimum der Abkühlungsgeschwindigkeit bei 260° nach

1) E. Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie I. p. 52. 1844; Pogg. Ann. 88. p. 331. 1853.

2) R. F. Marchand und Th. Scheerer, Erdmanns Journ. 24. p. 156. 1841.

3) B. Brodie, Proc. Roy. Soc. 7. p. 24. 1856.

4) D. Gernez, Compt. rend. 83. p. 217. 1876.

5) W. Spring, Bull. d. Brux. 1907. p. 696.

Frankenheim<sup>9)</sup> und bei 155 und 145° nach Ch. St. Claire-Deville<sup>7)</sup>, ein Maximum der Abkühlungsgeschwindigkeit bei 170° nach Berthelot.<sup>8)</sup> Beim Erwärmen zeigt der Schwefel in der Nähe von 168° eine plötzliche Temperaturabnahme nach Schaum.<sup>9)</sup>

Fr. Hoffmann und R. Rothe<sup>10)</sup> fanden beim Erwärmen Haltepunkte bei 96, 115 und 160,6°; beim Abkühlen bei 115° und 159,5°, Zickendraht<sup>11)</sup> beim Erwärmen Haltepunkte bei 145 bis 166° und 326 bis 329°.

Nach Berthelot<sup>8)</sup> enthält geschmolzener Schwefel, welcher schnell abgekühlt worden ist, um so mehr in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel, je höher die Temperatur des geschmolzenen Schwefels war. Nach Schmelztemperaturen von 163, 170 und 230° enthielt der schnell erstarrte Schwefel eine sehr kleine Menge, 25 und 30 Proz. unlöslichen Schwefel. Die Schwefelkohlenstofflösung ließ nach dem Verdampfen ein wenig unlöslich gewordenen Schwefel zurück.

G. Magnus<sup>12)</sup> fand 1854 eine weiche Schwefelart, welche in Schwefelkohlenstoff löslich ist, während des Abdampfens aber unlöslich wird. Berthelot hat einen amorphen löslichen Schwefel beschrieben, welcher aus unlöslichem schlauchartigen Schwefel bei Berührung mit Schwefelwasserstoff entsteht, weißlich flockig ist und unter Absorption von 2,6 Kalorien in oktaedrischen Schwefel übergeht. Schwefel bei Temperaturen unter 130° geschmolzen und langsam im Sonnenlicht erstarrt, war nach der Kristallisation mit einer Haut von unlöslichem Schwefel bedeckt.

$\beta$ - und  $\gamma$ -Schwefel gehen bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in gelben oktaedrischen  $\alpha$ -Schwefel über.

Der Schwefel ist nach dem Schmelzen bei steigender Temperatur zuerst hellgelb und dünnflüssig, dann dunkelbrann

6) M. L. Frankenhein, Erdmanns Journ. 16. p. 8. 1899.

7) Ch. St. Claire-Deville, Compt. rend. 34. p. 563. 1852.

8) M. Berthelot, Ann. d. chim. (3) 49. p. 479—481. 1857.

9) K. Schaum, Sitzungsber. d. Ges. zur Beförd. d. ges. Naturw. Marburg 1899. p. 38.

10) Fr. Hoffmann und R. Rothe, Zeitschr. f. physik. Chem. 55. p. 116. 1906.

11) H. Zickendraht, Ann. d. Phys. 21. p. 149. 1906.

12) G. Magnus, Pogg. Ann. 92. p. 311. 1854.

und zähflüssig und später wieder dünnflüssig. Nach E. Mitscherlich fängt er bei  $160^{\circ}$  an dickflüssig zu werden und sich dunkler zu färben. Bei  $200^{\circ}$  ist er zähflüssig, braun und zieht Fäden. Frankenheim<sup>13)</sup> sah an Schwefel, welcher auf Glas unter dem Mikroskop erstarrte, die Erstarrung (von überschmolzenem  $\beta$ -Schwefel) aufhören an der Grenzlinie mit einem anders gefärbten Teile (überschmolzenem  $\alpha$ -Schwefel), der länger flüssig blieb. Fing die Erstarrung zufällig in dem anderen Teile an, so ging sie in den ersten Teil über und der ganze Schwefeltropfen erstarrte gleichzeitig. Frankenheim fand in stark erhitztem Schwefel immer einige dunkelbraune, unter dem Mikroskop schwarz erscheinende Körner, die mitten in dem übrigen Schwefel starr blieben. In beiden Fällen liegen nach Frankenheim verschiedene isomere (allotrope) Modifikationen des Schwefels nebeneinander. Im ersten Falle  $\alpha$ - und  $\beta$ -Schwefel. Im zweiten Falle tritt eine dritte, feuerfestere Schwefelart auf, welche sich erst in höherer Temperatur bildet, dann aber auch in einer niedrigeren Temperatur nicht zerstört wird und durch ihre Vermengung mit dem flüssig gebliebenen Schwefel die für einen bestimmten Temperaturabschnitt auftretende Klebrigkeit verursacht.

Nach Ch. Sainte Claire-Deville<sup>14)</sup> hat geschmolzener Schwefel bei 200 bis  $220^{\circ}$  die größte Viskosität. Nach Pisati<sup>15)</sup> hat geschmolzener oktaedrischer Schwefel bei  $157^{\circ}$  ein Minimum, bei  $195^{\circ}$  ein Maximum der Viskosität, bei 160 bis  $170^{\circ}$  ein Minimum der Zunahme des spezifischen Volumens; bei  $156^{\circ}$  ein Minimum, bei  $170,6^{\circ}$  ein Maximum der kapillaren Steighöhe in Glas. Diese Angaben von Pisati beziehen sich auf „jungfräulichen Schwefel“, natürliche klare oktaedrische Kristalle aus Sizilien. Wurde dieser jungfräuliche Schwefel durch zweistündiges Erhitzen auf  $300^{\circ}$  in „modifizierten Schwefel“ verwandelt, so lagen die Maxima der Viskosität und kapillaren Steighöhe bei anderen Temperaturen. Für den modifizierten Schwefel war das Minimum der Zunahme des spezifischen Volumens bei  $164^{\circ}$ , das Maximum der Viskosität war kleiner

13) M. L. Frankenheim, Pogg. Ann. 39. p. 379. 1836.

14) Ch. Sainte Claire-Deville, Ann. d. chim. (3) 47. p. 95. 1856.

15) G. Pisati, Cimento (3) 2. p. 154. 1877; Berl. Ber. 1877. p. 266.

und das Maximum der kapillaren Steighöhe größer, als bei jungfräulichem Schwefel. Ersteres lag jetzt bei  $200^{\circ}$ , letzteres bei  $175,6^{\circ}$ . Vielleicht ist dieser modifizierte Schwefel von Pisati alkalihaltig gewesen (vgl. unten § 192).

Nach Gernez<sup>16)</sup> entstehen aus langsam abgekühltem über-schmolzenen flüssigen Schwefel durch Berührung mit einem kalten Körper oder durch Reibung von zwei festen Körpern im Innern der Flüssigkeit oder durch Berührung mit prismatischen Kristallen bei Temperaturen zwischen  $60$  und  $117^{\circ}$  (dem Schmelzpunkt) schnell prismatische Kristalle. Bei Berührung mit oktaedrischem Schwefel entstehen in derselben Flüssigkeit für denselben Temperaturabschnitt oktaedrische Kristalle, aber langsamer, weil bei dem Ausscheiden dieser Kristalle mehr Wärme frei wird, als bei der Bildung der prismatischen Kristalle. Bei Berührung mit oktaedrischen Kristallen werden die prismatischen Kristalle trübe, indem sich die Prismen in oktaedrische Kristalle verwandeln. Diese Trübung oder Umwandlung der Prismen in Oktaeder pflanzt sich von der Impfstelle mit konstanter Geschwindigkeit fort, bei  $44$  bis  $55^{\circ}$  am schnellsten. Bei höherer und niedriger Temperatur als  $55^{\circ}$ , schritt die Umwandlung allmählich langsamer fort. Bei  $-23^{\circ}$  und  $94,6^{\circ}$  mit gleicher Geschwindigkeit.

Kristalle von oktaedrischem Schwefel wurden bei Temperaturen höher als etwa  $97,6^{\circ}$  durch Berührung mit prismatischen Kristallen in prismatische Elemente umgewandelt. Die Umwandlungstemperatur wechselte ebenfalls mit dem Vorleben der oktaedrischen Kristalle. Die Geschwindigkeit der Umwandlung hing von der Temperatur ab, bei der sich die prismatischen Kristalle gebildet hatten, ferner von der Abkühlungsgeschwindigkeit und der Endtemperatur der gebildeten prismatischen Kristalle. Die Geschwindigkeit der Umwandlung wechselte aber auch mit den Operationen, welchen der geschmolzene Schwefel vor der Bildung der Kristalle unterworfen war; der Temperatur, bis zu der er erhitzt, und der Geschwindigkeit, mit der er abgekühlt war.

16) D. Gernez, *Compt. rend.* 83. p. 217. 1876; *Journ. d. phys.* (1) 6. p. 212. 1876; *Ann. d. chim.* (6) 7. p. 241. 1886.



Nach Fousserieau<sup>17)</sup> und Duter<sup>18)</sup> leitet geschmolzener Schwefel den elektrischen Strom. Nach Fousserieau nimmt der elektrische Widerstand von 114 bis 150° ab im Verhältnis von 9:1 und beim Erhitzen über 160° wieder zu. Wieder abgekühlt hat Schwefel unter 155° einen viel größeren Widerstand, als vorher. Der Unterschied ist um so größer, je höher der Schwefel erhitzt und je schneller er abgekühlt wird. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß das Leitungsvermögen des geschmolzenen Schwefels von einem Gehalt an Fremdstoffen herrührte, etwa von Schwefelsäure, welche in dem Schwefel aufgelöst war.

Schon Gernez und Duhem<sup>19)</sup> nahmen an, daß der flüssige Schwefel ein Gemisch von zwei verschiedenen Schwefelarten ist. Bei Berührung mit einer Spur festen Schwefels wird die überkaltete Flüssigkeit fest und besteht wie vorher aus zweierlei festen Schwefelarten, von denen  $S$  in Schwefelkohlenstoff löslich, die andere  $S_1$  unlöslich ist. Je nach der Modifikation, durch welche der flüssige Schwefel zur Erstarrung gebracht war, ist  $S$  rhombisch (oktaedrisch) oder monoklin (prismatisch). Die Umwandlung des Schwefels  $S$  in  $S_1$  ist von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet. Der Umwandlungspunkt liegt um so niedriger, je mehr unlöslicher Schwefel in dem Gemisch vorhanden ist.

Wenn man eben aus Schmelzfluß entstandenen rhombischen Schwefel in Schwefelkohlenstoff löst, so bleibt nach Brauns<sup>20)</sup> eine dünne Haut von amorphem einfach brechendem Schwefel mit den Umrissen des verschwundenen zurück, ein Verhalten, das die Präparate des rhombischen Schwefels mit denen der anderen Modifikationen teilen, und das diese auch dann zeigen, wenn der geschmolzene Schwefel nicht höher als auf 125° erhitzt war, ein Beweis, daß schon bei dieser niederen Temperatur die Bildung der zähen Modifikation beginnt. Selbstverständlich wurde der Schmelzpunkt durch diese Beimengung heruntergedrückt.

In diesem anfänglich immer einfach brechenden Häutchen

17) G. Fousserieau, Compt. rend. 97. p. 996. 1883.

18) E. Duter, Compt. rend. 106. p. 836. 1888.

19) P. Duhem, Zeitschr. f. physik. Chem. 23. p. 238. 1897.

20) R. Brauns, N. Jahrb. f. Mineral. 13. p. 65, 82. Taf. III—IX. 1900.

entsteht, nachdem er in Canadabalsam eingelegt ist, manchmal sekundäre Doppelbrechung, besonders um die beim Schmelzen entstandenen Bläschen. Im polarisierten Licht erscheint das Häutchen ringsherum aufgehellte und durchschnitten von einem schwarzen Kreuz, dessen Arme mit den Schwingungsrichtungen der Nicols zusammenfallen. Zweifellos sei die Doppelbrechung eine Folge innerer Spannung.

Blasen in dem Häutchen von amorphem Schwefel verhalten sich also wie Luftblasen in schrumpfender Leimgallerte.<sup>21)</sup> Amorpher Schwefel ist meines Erachtens eine Gallerte.

Brauns hat 1900 die Kristallisation des Schwefels aus seinem Schmelzfluß untersucht und in schönen Photographien abgebildet. Er unterscheidet acht kristallisierte Schwefelmodifikationen:

1. Rhombischer oktaedrischer Schwefel.
2. Monokliner prismatischer Schwefel, von Mitscherlich entdeckt.
3. Kryptoradialfasriger, konzentrisch schaliger (monokliner?) Schwefel, gleich der „dritten“ Modifikation Muthmanns.
4. Radialfasriger, monokliner Schwefel = soufre nacré Gernez.
5. Radialfasriger rhombischer Schwefel.
6. Trichitischer Schwefel.
7. Monokliner Schwefel, sechsseitige Täfelchen, von Muthmann entdeckt.
8. Hexagonal rhomboedrischer Schwefel, von Engel entdeckt.

Bei gekreuzten Nicolschen Prismen mit vertikaler und horizontaler Polarisationssebene zeigten Sphärrokristalle des konzentrisch schaligen Schwefels Nr. 3 und des radialfasrigen Schwefels Nr. 5 ein aufrechtes dunkles Kreuz, des radialfasrigen monoklinen Schwefels Nr. 4 ein liegendes dunkles Kreuz. Hierzu kommen noch der dünnflüssige und der zähflüssige mit dem amorphen Schwefel, und zwei oder drei durch ihre Dampfdichte unterschiedene Arten des Schwefeldampfes  $S_8$ ,  $S_6$ ,  $S_4$ .

<sup>21)</sup> G. Quincke, Ann. d. Phys. 14. p. 877. Fig. 201. 1904.

so daß nach Brauns der Schwefel etwa 12 durch ihren Energieinhalt verschiedene Zustände annehmen kann.

Meines Erachtens darf man den Schwefel mit optischer Doppelbrechung ohne ebene Begrenzungsflächen, wie den trichitischen Schwefel und einige der radialfasrigen Modifikationen, nicht als kristallisierten Schwefel auffassen (vgl. unten §§ 195 bis 201).

Malus<sup>22)</sup> hat die Untersuchungen von Gernez über die Kristallisationsgeschwindigkeit des Schwefels fortgesetzt. Eine konzentrierte Lösung von Schwefelblumen in Schwefelkohlenstoff von 40° wurde warm filtriert, in einer Kältemischung von Kochsalz und Schnee unter Umrühren abgekühlt, das niedergeschlagene feine Schwefelpulver einige Monate zwischen Fließpapier gepreßt, 48 Stunden in einem Dampfbad auf 70 bis 80° erwärmt. Dieser Schwefel, welcher ganz frei von Schwefelkohlenstoff gewesen sein soll (?), wurde zerrieben, durch feine Leinwand gesiebt und in unten geschlossene Glasröhren von 2 mm Durchmesser und 0,2 mm Wanddicke gebracht, welche mit einem Papierhütchen bedeckt und im Dunklen aufgehoben wurden. Dieses Pulver von oktaedrischem Schwefel wurde in den Glasröhren geschmolzen und 15 Minuten oder 3 bis 12 Stunden in einem „Schmelzbad“, dem Dampf von kochendem Quecksilber erhitzt. Hierdurch erhielt Malus zwei verschiedene Schwefelarten  $S_1$  und  $S_2$ , welche bei 357° eine schwarze Flüssigkeit bildeten. In einem „Härtungsbad“ von 15° verwandelt sich  $S_1$  in weichen,  $S_2$  in harten Schwefel. Der weiche Schwefel ging in einigen Tagen in harten Schwefel über.

Der Schwefel  $S_1$  aus dem Schmelzbad von 357° in ein „Überschmelzungsbad“ von 100° getaucht, entfärbte sich in wenigen Sekunden unter Volumenabnahme von  $\frac{1}{14}$  des Volumens zu einer rötlichen, später zu einer honiggelben, sehr klebrigen Flüssigkeit, in welcher sich zahlreiche Gasbläschen entwickelten. Die Flüssigkeitskuppe bildete eine langgestreckte Röhre, welche langsam in Blasen zerfiel. Die Gasblasen konnten durch leichte Stöße oder mit einem Glasstäbchen entfernt werden. Wurde 5 Minuten nach dem Eintauchen die Oberfläche mit

22) Ch. Malus, Ann. d. chim. (7) 24. p. 491. 1901.

prismatischem Schwefel geimpft und dadurch die Kristallbildung eingeleitet, so rückte die Grenze zwischen erstarrtem und noch flüssigem Schwefel in einer Flüssigkeitssäule ohne Gasblasen mit zunehmender Geschwindigkeit vor. Die Erstarrungsdauer für Strecken von 1 cm betrug für das erste Zentimeter 120 Sek. und nahm allmählich ab bis 60 Sek. und weniger. Klebriger Schwefel  $S_1$  von  $100^\circ$ , in ein Härtebad von  $15^\circ$  getaucht, gab Luftblasen mit feinen Nadeln von hartem Schwefel an der Oberfläche oder milchigen Schwefel.

Der Schwefel  $S_2$ , in ein Übersmelzungsbad von  $100^\circ$  gebracht, entfärbte sich ohne Gasentwicklung in einigen Sekunden zu einer fast farblosen, wenig klebrigen Flüssigkeit mit beinahe ebener Flüssigkeitskuppe. Mit Kristallsplittern von oktaedrischem, prismatischem oder Perlmutterschwefel bei  $100^\circ$  geimpft, hatte er konstante Erstarrungsdauer für Strecken von 1 cm, nämlich

5,25 Sek.	für prismatischen Schwefel,
10,50 „	für oktaedrischen Schwefel,
40 „	für Perlmutterschwefel.

Beim Eintauchen in das Übersmelzungsbad entwickelten sich gar keine oder wenig Luftblasen, die in der wenig klebrigen Flüssigkeit emporstiegen. Der obere Teil der Flüssigkeit blieb gewöhnlich stärker gefärbt und zeigte dementsprechend größere Erstarrungsdauer. Die Kristallisationsgeschwindigkeit nahm mit abnehmender Temperatur  $t$  des Übersmelzungsbades bei Impfung mit prismatischen Kristallen zu. Es betrug für

$t = 100$	95	92,3	81,5	70°
die Erstarrungsdauer von 1 cm	5,25	2,66	1,80	0,8
				0,7 Sek.

Prismatischer Schwefel wurde erhalten am unteren Ende eines Glasfadens durch Eintauchen in oktaedrischen Schwefel, der bei  $125^\circ$  geschmolzen war. Perlmutterschwefel kristallisierte in seidenglänzenden Nadeln, wenn man die Außenseite der Glasröhre mit überschmolzenem Schwefel von  $100^\circ$  mit einer kalten Pinzette berührte. Der Perlmutterschwefel schmolz bei  $106,6^\circ$ . Durch Impfen mit prismatischem Schwefel verwandelte sich der Perlmutterschwefel von  $100^\circ$  unter Ausdehnung in prismatischen Schwefel mit einer Umwandlungsgeschwindigkeit von 1 cm in 60 Sek.

Der Schwefel  $S_1$  verwandelte sich allmählich in  $S_2$  durch

Schmelzbäder von 18 Stunden bei  $300^\circ$

" " 3 " "  $357^\circ$

" "  $1/4$  " "  $440^\circ$ .

Längeres Erhitzen auf Temperaturen über  $300^\circ$  gab Schwefel  $S_2$ , sehr langes Erhitzen auf  $100^\circ$  gab Schwefel  $S_2'$ , der dieselben eben beschriebenen Eigenschaften wie Schwefel  $S_2$  hatte. Beim Aufwärmen auf  $185^\circ$  oder höher wurde  $S_2'$  wieder klebrig,  $S_2$  nicht.

Leitete man 10 bis 25 Min. einen Strom von Kohlensäureblasen durch Schwefel in einem Schmelzbad von  $357^\circ$ , so wurde er, statt in 3 Stunden, schon in 10 bis 25 Min. in  $S_2$  verwandelt. Dasselbe geschah in 5 Min., wenn in das Schwefelpulver vor dem Schmelzen oder in den geschmolzenen Schwefel ein Glasstab eingeschoben war. Der Schwefel verwandelte sich bei  $357^\circ$  niemals in  $S_2$ , wenn er mit Gas von schwefliger Säure gesättigt war. Schwefel  $S_1$  in einem Schmelzbad hoher Temperatur geht bei Gegenwart von schwefliger Säure niemals in  $S_2$  über. Schwefel  $S_1$  enthält  $SO_2$  aufgelöst oder chemisch gebunden. Sobald  $SO_2$  fehlt, ist  $S_1$  in  $S_2$  übergegangen. Eine Atmosphäre von Kohlensäure oder das Einschieben eines Glasstäbchens in den geschmolzenen Schwefel begünstigte das Entweichen der  $SO_2$ , die Bildung von  $S_2$ .

Schwefel bei  $120^\circ$  im Vakuum geschmolzen, nach Entweichen der Gasblasen im Vakuum erstarrt und wieder geschmolzen, gab stets Gasblasen, auch nachdem diese Operation 80 mal wiederholt war. Fester Schwefel enthält immer Gase.

A. Smith<sup>23)</sup> leitete verschiedene Gase durch geschmolzenen Schwefel bei  $448^\circ$ , kühlte den Schwefel plötzlich in Eis ab und bestimmte die Menge des amorphen unlöslichen Schwefels in der erkalteten Masse. Mit Luft,  $SO_2$ ,  $ClH$  wurden 34,5, 36,5 und 38,5 Proz. amorpher Schwefel gefunden. Mit  $N$ ,  $CO_2$ ,  $SH$  und  $NH_3$  4,7, 4,5, 0,8 und 0 Proz. Der Verf. schließt daraus, daß absolut reiner Schwefel keinen amorphen Schwefel bildet.

Aus einem Gemisch von oktaedrischem und amorphem

23) A. Smith, Proc. Roy. Soc. Edinb. 24. p. 342. 1902.

Schwefel löst nach A. Smith und W. B. Holmes<sup>24)</sup> kalter Schwefelkohlenstoff um so mehr amorphen Schwefel auf, je größer der Prozentgehalt des Gemisches an amorphem Schwefel ist. Bei reinem amorphen Schwefel wurden 4,7 Proz., bei 2 Proz. amorphen Schwefels im Gemisch wurden 13 Proz. des vorhandenen amorphen Schwefels gelöst. Der Gefrierpunkt von reinem geschmolzenen Schwefel hing von der Menge des darin enthaltenen amorphen Schwefels ab. Die unter 119,25° beobachteten Erniedrigungen des Schmelzpunktes waren dieser Menge proportional, in Übereinstimmung mit dem Raoult'schen Gesetz. Das Molekulargewicht des amorphen Schwefels soll  $S_8$  und der amorphe Schwefel mit dem löslichen isomer sein. A. Smith und W. B. Holmes<sup>25)</sup> fanden in Schwefel, der durch Einwirkung der Luft Spuren von Schwefeldioxyd oder Schwefelsäure aufgenommen hat

bei 130	140	150	160	170	180	200	220	240	310	448°
Prozent unlöslichen Schwefel										
4,2	5,6	6,7	11,0	18,7	22,5	27	29,4	33	32,6	34,1

Nach A. Smith<sup>26)</sup> tritt in geschmolzenem Schwefel leicht erkennbare Viskosität zuerst bei 159,5° auf. Bei 160° ist die Viskosität schon sehr groß. Wenn Schwefel bei 162,5° oder einer höheren Temperatur erhalten wird, so tritt plötzlich Wärmeabsorption und gleichzeitig eine Vergrößerung der Viskosität auf, und die Temperatur sinkt auf 162°. Dies zeigte sich für Schwefel sowohl bei Gegenwart von schwefliger Säure — welche die Bildung von amorphem Schwefel in schnell gekühltem Schwefel begünstigt — als auch nach Behandlung mit Ammoniak, welches die Bildung von amorphem Schwefel vollständig hindert. A. Smith unterscheidet 1905 zwei flüssige Zustände des Schwefels, welche nur teilweise mischbar sind. Gelben leicht beweglichen Schwefel  $S_1$ , welcher in geschmolzenem Schwefel für den Temperaturabschnitt von seinem Schmelzpunkt 119,25 bis 160° überwiegt, und braunen klebrigen

24) A. Smith und W. B. Holmes, Zeitschr. f. physik. Chem. 42. p. 480. 1903.

25) A. Smith und W. B. Holmes, Zeitschr. f. physik. Chem. 54. p. 267. 1906.

26) A. Smith, Proc. Roy. Soc. Edinb. 25. I. p. 588. 1905.



Schwefel  $S_\mu$ , welcher oberhalb  $160^\circ$  überwiegt. Bei steigender Temperatur sättigt sich  $S_\lambda$  mit  $S_\mu$  und die neue Phase scheidet sich aus, und umgekehrt bei sinkender Temperatur. Die Ausdehnung von gelbem beweglichen Schwefel  $S_\lambda$  nahm schnell ab von  $154$  bis  $160^\circ$ ; die von braunem klebrigen Schwefel  $S_\mu$  nahm schnell zu von  $160^\circ$  aufwärts.

Nach den neuesten Untersuchungen von A. Smith und W. B. Holmes<sup>27)</sup> sind  $S_\lambda$  und  $S_\mu$  bei dem Übergangspunkt ( $160^\circ$ ) von  $S_\mu$  in  $S_\lambda$  einander gleich. Amorpher Schwefel ist unterkühlter  $S_\mu$  und  $S_\mu$  die über  $160^\circ$  stabile Form des Schwefels. Die unlösliche Form findet sich in allen Proben geschmolzenen Schwefels und in Mengenverhältnissen, die einzig und allein von der Temperatur abhängen, gleichgültig, ob dieselben durch Behandlung mit Ammoniak oder anderweitig ihre Fähigkeit, unlöslichen Schwefel zu bilden, verloren haben, oder nicht.

Bei Anwendung von reinem Schwefel, welcher durch Umkristallisieren oder durch Behandlung mit Kohlendioxyd oberhalb  $310^\circ$  oder mit Ammoniak oder Schwefelwasserstoff in geschmolzenem Zustande von schwefliger Säure befreit wurde, verwandelt sich  $S_\mu$  so rasch in die lösliche Form, daß er nicht unterkühlt werden kann. Bei Anwesenheit von Spuren von Schwefeldioxyd, Jod und anderen Substanzen wird  $S_\mu$  mehr oder weniger vollständig unterkühlt und gibt amorphen Schwefel.

In der folgenden Zusammenstellung gebe ich eine Übersicht der Eigenschaften von  $\alpha\beta\gamma$ -Schwefel. Die kleinen Zahlen beziehen sich auf die vorstehend aufgeführten Untersuchungen und entsprechen den unter dem Text angeführten Literaturangaben.

Kristallform	$\alpha$ -Schwefel oktaedrisch oder rhombisch löslich	$\beta$ -Schwefel prismatisch oder monoklin löslich	$\gamma$ -Schwefel amorph, plastisch oder weich, später fest, (fast) unlöslich
in Schwefelkohlenstoff			
Erstarrungspunkt beim Abkühlen	$114,5^\circ$ <sup>2)</sup>	$111^\circ$ <sup>1)</sup> $119,2^\circ$ <sup>24)</sup> $112,4^\circ$ <sup>13)</sup> $120^\circ$ <sup>2)</sup> $117,4^\circ$ <sup>4)</sup>	[Perlmutterschw.] $106,6^\circ$ <sup>22)</sup>
Schmelzpunkt beim Erwärmen	$113,4^\circ$ <sup>4)</sup>	$117,4^\circ$ <sup>4)</sup>	$118,4^\circ$ <sup>15)</sup>
Spez. Gewicht	$2,066$ bis $2,045$ <sup>2)</sup>	$1,982$ <sup>2)</sup>	$1,937$ bis $1,91$ <sup>2)</sup> $1,785$ <sup>2)</sup>

27) A. Smith und W. B. Holmes, Zeitschr. f. physik. Chem. 54. p. 392. 1906.

	Minimum bei	Maximum bei
Abkühlungs- geschwindigkeit	115° 159,5° <sup>10)</sup> 145 u. 155° <sup>7)</sup> 260° <sup>5)</sup>	170° <sup>5)</sup>
Erwärmungs- geschwindigkeit	96° 115° 160° <sup>10)</sup> 162° <sup>20)</sup> 168° <sup>9)</sup> 145—166° 326° <sup>11)</sup>	
Viskosität	157° <sup>10)</sup>	195° <sup>10)</sup> 200—220° <sup>10)</sup>
Oberflächen- spannung	156° <sup>10)</sup>	170,6° <sup>10)</sup>
Dichteänderung	160—170° <sup>10)</sup>	154—160° <sup>20)</sup>

Ich schließe aus den im Vorstehenden aufgeführten Beobachtungen, daß flüssiger Schwefel in gewöhnlichem und in überschmolzenem (unterkühltem) Zustande eine Mischung oder Legierung von drei oder mehr allotropen Modifikationen des Schwefels  $\alpha \beta \delta \dots \gamma$ -Schwefel ist; daß diese Mischung bei derselben Temperatur verschiedene Mengen jeder Schwefelart enthalten kann, die mit Höhe, Dauer und Wiederholung der Erwärmung, sowie der Abkühlungsgeschwindigkeit und Überkältungsdauer wechseln; die allotropen Modifikationen der Zwischenglieder  $\beta \delta \dots$ -Schwefel können chemische Verbindungen der Endglieder von  $\alpha$  und  $\gamma$ -Schwefel sein.

Ich werde im folgenden zeigen, wie geschmolzener Schwefel beim Abkühlen, Erstarren und Schmelzen ähnliche Erscheinungen zeigt, wie Wasser und Eis (vgl. Ann. d. Phys. 18. p. 1 bis 88. § 170—186. 1905.).

§ 188. *Ölartige Schaumwände mit Oberflächenspannung im flüssigen Schwefel. Haltepunkte beim Abkühlen und Erwärmen.* Die braune, klebrige fadenziehende Flüssigkeit, welche der Schwefel für einen bestimmten Temperaturabschnitt (160—200°) bildet, ist nicht homogen (vgl. Ann. d. Phys. 10. p. 480. § 85. 1903). Ich halte sie für eine Gallerte mit sichtbaren oder unsichtbaren Schaumkammern und flüssigen ölartigen Schaumwänden.

Auch bei anderen tieferen Temperaturen treten, wie ich unten (§§ 189—200) nachweisen werde, Schaumwände aus ölartiger Flüssigkeit *A* in einer heterogenen Flüssigkeit *B* auf.

Mischungen mehrerer allotroper Modifikationen verschiedener Zusammensetzung oder Konzentration können gleichzeitig vorhanden und ölartig sein, Oberflächenspannung an

ihrer gemeinsamen Grenze zeigen. Schmelzpunkt, Klebrigkeit und Oberflächenspannung dieser öartigen Mischungen hängen wieder von der Zusammensetzung oder dem Vorleben des flüssigen Schwefels ab.

Bei der Umwandlung einer allotropen Modifikation in eine höher stehende und bei der Bildung von kapillaren Oberflächen oder öartigen Schaumwänden wird Wärme gebunden.<sup>1)</sup> Bei der umgekehrten Umwandlung oder beim Verschwinden der kapillaren Oberfläche oder öartigen Schaumwände wird diese Wärme wieder frei. Diese gebundene Wärme verzögert den Temperaturanstieg beim Erwärmen und den Temperaturabfall beim Erkalten und bedingt die Umwandlungstemperatur oder die sogenannten Haltepunkte beim Erwärmen und deren Dauer.

Die Haltepunkte oder Minima der Abkühlungsgeschwindigkeit, welche man am geschmolzenen Schwefel beim Erkalten beobachtet hat, erklären sich zum Teil durch die Wärmeentwicklung beim Übergang von  $S_\gamma$  in  $S_\beta$  bei  $260^\circ$  (?), von  $S_\beta$  in  $S_\delta$  bei  $160^\circ$ , von  $S_\delta$  in  $S_\alpha$  bei  $95,6^\circ$ . Da die Schaumwände sich aus übersättigter Lösung ausscheiden, so erfolgt ihre Ausscheidung während des *Erwärmens* bei höherer Temperatur ( $168^\circ$ ) als ihre Auflösung während des Abkühlens. Die während der Abkühlung verschwindenden Schaumwände der öartigen Flüssigkeit  $A$  verzögern die Abkühlungsgeschwindigkeit entsprechend dem Haltepunkt  $155-145^\circ$ .

Mit dem Verschwinden der Schaumwände aus Flüssigkeit  $A$  tritt das Minimum der Viskosität und der kapillaren Steighöhe ein.

Bei gleicher Menge ausgeschiedener öartiger Flüssigkeit  $A$  muß je nach der Größe der Oberfläche oder der Anzahl und Dicke der entstandenen und verschwundenen Schaumwände der Wärmeverlust oder Wärmezuwachs verschieden sein. Abkühlungsgeschwindigkeit und Temperatur der betreffenden Haltepunkte müssen schwanken.

Die Erwärmungsgeschwindigkeit wird bei einer Temperatur über  $200^\circ$  beim Verschwinden der Schaumwände beschleunigt. Diese letztere Erwärmung wird aber durch den Wärmeverbrauch beim Übergang von  $S_\delta$  in  $S_\gamma$  überdeckt.

1) W. Thomson, Proc. Roy. Soc. 9. p. 255. 1857—59.

Übrigens hängt die Umwandlung einer isomeren Modifikation in die andere nicht allein von einer bestimmten Temperatur, der Umwandlungstemperatur, ab, sondern auch von der Geschwindigkeit, mit welcher die Umwandlungstemperatur auftritt oder überschritten wird, und von den Substanzen, die mit einer überkalteten oder überhitzten isomeren Modifikation in Berührung kommen, auch wenn diese Substanzen nur in sehr geringer Menge vorhanden sind. Mit der Geschwindigkeit der Temperaturänderung wechseln also auch die Zusammensetzung, Viskosität und Oberflächenspannung der Flüssigkeiten  $A$  und  $B$ , der Schaumwände und des Inhalts der Schaumkammern. Außerdem modifizieren sehr kleine Mengen Fremdstoffe erheblich die Ausscheidung und Lösung der Schaumwände und deren Gehalt an  $S_a$ ,  $S_p$ ,  $S_s$ ,  $S_f$ . Dies erklärt dann die schwankenden Angaben der verschiedenen Beobachter bei den Temperaturen für Schmelzpunkt, Maximum und Minimum der Viskosität, Löslichkeit der verschiedenen Schwefelarten (vgl. § 187).

Wahrscheinlich lassen sich alle Flüssigkeiten um so leichter und um so tiefer unter ihren Schmelzpunkt abkühlen, ohne zu erstarren, je größer ihre Oberfläche im Vergleich zu ihrer Masse ist, wie dies durch die Versuche von Sorby<sup>2)</sup> und Dufour<sup>3)</sup> bei Wasser nachgewiesen wurde (vgl. unten §§ 187, 199). Mit der Geschwindigkeit der Abkühlung wächst die Kleinheit der Schaumkammern und die Anzahl oder die Oberfläche der Schaumwände aus periodisch abgeschiedener ölartiger Flüssigkeit, wie ich<sup>4)</sup> dies bei gefrierendem Eis und Eisen nachgewiesen habe. Inhalt und Wände der Schaumkammern werden sich also um so eher unter den normalen Schmelzpunkt abkühlen lassen, je schneller die Flüssigkeit abgekühlt wird.

Eine isomere, bei höherer Temperatur stabile Modifikation wird um so eher auch bei niedrigerer Temperatur bestehen bleiben, je schneller sie abgekühlt wurde. Durch *schnelle* Abkühlung

2) H. C. Sorby, Phil. Mag. (4) 18. p. 105. 1859.

3) L. Dufour, Pogg. Ann. 114. p. 530. 1861.

4) G. Quincke, Ann. d. Phys. 18. p. 46. 1905; Verhandl. d. Heidelb. Naturh.-med. Vereins N. F. 8. p. 365. 1906.

des über  $300^{\circ}$  erhitzten  $\gamma$ -Schwefels entsteht der weiche, klebrige zähflüssige amorphe (unlösliche) Schwefel.

§ 189. *Die Oberflächenspannung des geschmolzenen Schwefels.* Die Oberflächenspannung von braunem dickflüssigen Schwefel ist größer als die Oberflächenspannung von gelbem dünnflüssigen Schwefel.

Mit Glas bildet dickflüssiger brauner Schwefel Randwinkel von  $90^{\circ}$ , dünnflüssiger gelber Schwefel bei einer Temperatur von  $120^{\circ}$  Randwinkel von  $45-30^{\circ}$ .

Geschmolzener brauner Schwefel von höherer Temperatur als  $160^{\circ}$  breitet sich auf reinen Quecksilberflächen nicht aus und bildet flache Tropfen von ähnlicher Form, wie Quecksilber auf Glas. Dünnflüssiger hellgelber Schwefel von  $120^{\circ}$  breitet sich dagegen auf einer reinen Quecksilberfläche aus und erstarrt zu einer Haut mit Falten und konischen Vertiefungen (vgl. unten § 191).

Aus der Höhe flacher Schwefeltropfen, welche auf Glimmer erstarrt waren, fand ich die spezifische Kohäsion des braunen geschmolzenen Schwefels

$$a^2 = 8,70 \text{ bis } 8,12 \text{ mm}^2,$$

des leichter flüssigen Schwefels

$$a^2 = 4,07 \text{ mm}^2.$$

Aus dem Gewicht von Schwefeltropfen, die vom unteren Ende einer Glasröhre abfielen

$$a^2 = 11,61 \text{ mm}^2.$$

Aus der kapillaren Steighöhe von gelbem leichtflüssigen Schwefel in einer kapillaren Glasröhre mit dem unbekannten Randwinkel  $w$

$$a^2 \cos w = 5,76 \text{ mm}^2.$$

Frankenheim<sup>1)</sup> fand mit kapillaren Steighöhen in Glasröhren

bei $100^{\circ}$	$a^2 \cos w = 4,61 \text{ mm}^2$
" 111	4,28 "
" 125	3,85 "
" 150	3,40 "

1) M. L. Frankenheim, Pogg. Ann. 72. p. 210. 1847.

Pisati<sup>2)</sup> mit derselben Methode für jungfräulichen Schwefel

$$\text{bei } 155,6^\circ \quad \alpha^2 \cos w = 2,95 \text{ mm}^2$$

$$\text{„ } 170,6 \quad \quad \quad 4,74 \quad \text{„}$$

für modifizierten Schwefel

$$\text{bei } 175,6^\circ \quad \alpha^2 \cos w = 4,96 \text{ mm}^2.$$

Da der Randwinkel  $w$  unbekannt ist, läßt sich aus diesen Versuchen von Pisati der Verlauf der Oberflächenspannung für verschiedene Temperaturen nicht mit Sicherheit bestimmen.

Aus einer dünnwandigen, scharf abgeschnittenen vertikalen Glasröhre am unteren Ende einer Pipette ließ ich langsam Schwefel abtropfen, während der Schwefel sich von einer Temperatur über  $300^\circ$  bis zum Schmelzpunkt abkühlte. Die Tropfen fielen nebeneinander auf eine reine Glimmerplatte, welche auf einem Holzbrett lag, wurden nach dem Erkalten gewogen und dann von der Seite und gleichzeitig von oben mit einem darüber gestellten rechtwinkligen Glasprisma photographiert (Fig. 230, Taf. III, Photographie).

Die vorletzte Spalte der folgenden Zusammenstellung der Messungen gibt die mit der Gleichung

$$\alpha = \frac{G}{2r\pi} \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$$

berechneten rohen Werte der Oberflächenspannung. Diese sind nur angenähert richtig, da auch an der äußeren Oberfläche des Glasrohres sehr klebriger flüssiger Schwefel herabfloß und ein Teil des Tropfens beim Abfallen am Glasrohr hängen blieb. Die letzte Spalte gibt die mit Berücksichtigung des hängengebliebenen berechneten Werte der Oberflächenspannung  $\alpha$  mit der von Kohlrausch<sup>3)</sup> gegebenen Korrektur. Die Zahlen für  $\alpha$  geben auch angenähert die spezifische Kohäsion  $\alpha^2$ , da das spezifische Gewicht des flüssigen Schwefels nahezu 2 ist.

2) G. Pisati, Cimento (3) 2. p. 154. 1877.

3) F. Kohlrausch, Ann. d. Phys. 20. p. 804. 1906.



Abgefallene Schwefeltropfen mit Glasrohr von 1,45 mm = 2 r.

Nr.	Durchmesser 2 R mm	Höhe h mm	Gewicht G mg	Oberflächenspannung	
				$\alpha = \frac{G}{2 r \pi}$	$\alpha_{\text{korr.}}$
1	3,54	2,41	32,5	7,04 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	9,77 $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$
2	3,57	2,42	35,0	7,58	10,45
3	3,16	1,93	24,1	5,22	
4	3,38	1,94	26,0	5,63	
5	3,68	1,50	19,0	4,11	
6	3,68	1,4	17,4	3,77	
7	4,27	1,0	19,7	4,27	5,40
8	5,02	0,9	22,1	4,79	6,77

Mit sinkender Temperatur nehmen hiernach Gewicht und Oberflächenspannung der Tropfen bis zu einem Maximum zu, dann erheblich ab bis zu einem Minimum und dann wieder zu.

Die Oberfläche der erstarrten Tropfen Nr. 1 und 2 zeigte wellenförmige und gefiederte Rippen, von Nr. 5 parallele prismatische Kristallnadeln, von Nr. 7 gewundene Fasern und zickzackförmige Linien mit Neigungswinkeln von 120°, Nr. 8 parallele Fasern mit Querrippen. Die Tropfen Nr. 3 und 4 hatten eine glatte Oberfläche mit feinen Querrippen. Dies deutet auf dünne öltartige Schaumwände in den erstarrenden Schwefeltropfen, wie ich sie ähnlich bei Eis beobachtet habe.

Möglichst kalter gelber dünnflüssiger Schwefel oder brauner klebriger Schwefel erstarrten auf reinen Quecksilberflächen zu flachen Tropfen, deren Höhe zwischen Kuppe und Bauch mit einem horizontalen Mikroskop und Okularmikrometer gemessen wurde. Daraus ergab sich

für gelben  
die spez. Kohäsion  $\alpha^3 = 8,70 \text{ mm}^3$

für braunen Schwefel  
= 7,73 mm<sup>3</sup>

Ein zufällig auf den Fußboden gefallener Schwefeltropfen zeigte erkaltet dieselbe Form, wie ein erstarrter flacher Silbertropfen von gleichem Durchmesser, oder

$$\alpha^3 = 17 \text{ mm}^3.$$

Oberflächenspannung und spezifische Kohäsion des Schwefels wechseln nicht nur mit der Temperatur in ungewöhnlicher Weise, anders wie bei anderen Flüssigkeiten, sondern auch

mit der Geschwindigkeit, mit welcher der flüssige Schwefel erkaltet wird.

Die Messungen von Hrn. Dr. Zickendraht im Heidelberger physikalischen Institut über den Kapillardruck von Gasblasen in geschmolzenem Schwefel von verschiedener Temperatur ergaben ähnliche Resultate. Die Oberflächenspannung des geschmolzenen Schwefels wurde mit ammoniakhaltigen Luftblasen gefunden<sup>4)</sup>

bei 144	150	248	304	243	174°
$\alpha = 5,65$	5,63	12,05	9,70	10,56	6,05 mg/mm.

Im Mittel wurde gefunden

bei 120	160	250	300	445°
$\alpha = > 6$	6	12	6	4,5 mg/mm.

Durch längeres Kochen stieg das Maximum von  $\alpha$  und sank dann wieder. Die Temperatur, bei welcher das Maximum auftrat, war ebenfalls recht beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Maximum und Minimum von  $\alpha$  und die zugehörigen Temperaturen waren beim Erwärmen und Abkühlen verschieden.

Da im allgemeinen die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit mit sinkender Temperatur zunimmt, so weist das anormale Verhalten des flüssigen Schwefels zwischen 250 und 160° auf die Bildung einer besonderen allotropen Modifikation des Schwefels —  $\delta$ -Schwefel — hin, mit größerer Oberflächenspannung als  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Schwefel.

Hr. Alexander Smith hat mir nach dem Erscheinen der Arbeit von Dr. Zickendraht brieflich Bedenken gegen die Annahme dieses  $S_\delta$  ausgesprochen. Nach seiner Meinung sind zwei allotrope Modifikationen des Schwefels anzunehmen, gelber leicht beweglicher Schwefel  $S_\lambda$  mit kleiner Oberflächenspannung und brauner klebriger Schwefel  $S_\mu$  mit großer Oberflächenspannung. Wenn in geschmolzenem Schwefel, Gemischen von  $S_\lambda$  und  $S_\mu$ , mit steigender Temperatur der Prozentgehalt von  $S_\mu$  zunimmt, so würde dadurch die Oberflächenspannung des Gemisches auch zunehmen. Diese Zunahme überträte für einen bestimmten Temperaturabschnitt die von der Temperatur-

4) H. Zickendraht, Ann. d. Phys. 21. p. 146. 1908.

steigerung herrührende Abnahme der Oberflächenspannung, bis das Maximum der Oberflächenspannung bei  $250^{\circ}$  erreicht sei.

Diese Erklärung kann richtig sein, steht aber in Widerspruch mit der Tatsache, daß unterkühlter flüssiger Schwefel mit viel amorphem Schwefel eine kleinere Oberflächenspannung hat, als unterkühlter flüssiger Schwefel mit wenig amorphem Schwefel (vgl. unten §§ 196, 197). Die vielen verschiedenen Kristallformen, in welchen der Schwefel kristallisieren kann, sprechen ebenfalls für mehr als zwei allotrope Modifikationen. Ich kann aber wohl zugeben, daß zwei bei hoher und bei niedriger Temperatur stabile allotrope Modifikationen des Schwefels mit kleinem und großem Molekulargewicht  $S_7$  und  $S_8$  existieren — die dem Smithschen  $S_{\mu}$  und  $S_{\lambda}$  entsprechen würden —, und daß diese für Zwischentemperaturen untereinander eine chemische Verbindung und dadurch neue allotrope Modifikationen  $S_{\beta}$ ,  $S_{\delta}$ ... bilden können, welche für Zwischentemperaturen (mehr oder weniger) stabil waren.

§ 190. *Sphärokristalle I., II., III. Klasse.* Früher (§ 42, Ann. d. Phys. 7. p. 737, Figg. 62, 63. 1902) habe ich die runden Gebilde *Sphärokristalle* genannt, welche zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen ein schwarzes Kreuz zeigen, parallel den Hauptschnitten derselben im Azimut  $0^{\circ}$  und  $90^{\circ}$ .

Bei den Sphärokristallen I. Klasse liegen eine Reihe ähnlicher Kristallnadeln radial angeordnet, ähnlich wie bei einer Kristalldruse. Haben die Sphärokristalle den optischen Hauptschnitt parallel dem Radius, so zeigen sie zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen ein aufrechtes dunkles Kreuz. Die Sphärokristalle sind positiv oder negativ, wenn das parallel dem Radius polarisierte Licht die größere oder kleinere Fortpflanzungsgeschwindigkeit in den Kristallnadeln hat. Dann zeigen die ungeraden oder geraden Quadranten mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gipsplatte von  $\lambda$  Additionsfarbe, die geraden oder ungeraden Quadranten Subtraktionsfarbe. Mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gipsplatte kann man also an der verschiedenen Farbenänderung der ungeraden und geraden Quadranten negative und positive Sphärokristalle, d. h. Sphärokristalle mit optisch negativen und positiven Kristallnadeln unterscheiden.

Bei monoklinen radial angeordneten Kristallen kann der

optische Hauptschnitt gegen den Radius geneigt sein und einen Sphärokristall bilden, der mit gekreuzten Nicolschen Prismen ein liegendes dunkles Kreuz zeigt.

*Sphärokristalle II. Klasse* entstehen aus einfach brechenden Kugeln oder Linsen bei radialer Dehnung oder Kompression. Die Kugeln können durch äußerliche Erwärmung oder Quellung in Wasser in radialer Richtung gedehnt oder durch äußerliche Abkühlung oder Schrumpfung radial komprimiert werden. Sie zeigen zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gipsplatte von  $\lambda$  in den ungeraden und geraden Quadranten verschiedene Färbung, wie ein positiver oder negativer Sphärokristall I. Klasse mit positiven oder negativen Kristallnadeln.

Liegen radiale Fasern mit positiver und negativer Dilation oder entgegengesetzter Doppelbrechung neben- und übereinander, so zeigen die Sphärokristalle zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen noch ein dunkles Kreuz, aber nicht verschieden gefärbte Quadranten mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gipsplatte. Ich werde solche Sphärokristalle II. Klasse mit indifferenter oder neutraler Doppelbrechung in der Folge als Sphärokristalle III. Klasse bezeichnen.

§ 191. *Geschmolzener Schwefel, auf Quecksilber schnell erstarrt.* Bei den folgenden Versuchen wurden stets durchsichtige Kristalle von reinem oktaedrischen Schwefel benutzt.

Eine größere Menge von gelbem dünnflüssigen Schwefel erstarrt auf Quecksilber zu einer gelben Scheibe. Die obere gelbe Seite dieser Scheibe isoliert. Die untere Seite ist grünlich, entladet ein Goldblattelektroskop augenblicklich, zeigt einen eigentümlichen Glanz und flache konische Vertiefungen von 5 mm Durchmesser mit feinen radialen Streifen. In Schwefelkohlenstoff löst sich von der Unterseite eine unlösliche grünlichgraue Haut ab.

Bei dickflüssigem braunen Schwefel, der auf Quecksilber erstarrt ist, fehlt der Glanz und die elektrische Leitfähigkeit der Unterseite.

Die leitende Haut, wahrscheinlich ein Quecksilbersulfid, fehlt auch, wenn man bei  $120^{\circ}$  geschmolzenen Schwefel auf einer 0,01 mm dicken Glimmerplatte erstarren läßt, welche auf Quecksilber schwimmt. Die Abkühlungsgeschwindigkeit

ist dabei nahezu dieselbe, wie ohne Glimmer. Quecksilber verbindet sich also mit hellgelbem Schwefel von  $120^{\circ}$ , aber nicht mit braunem Schwefel von  $300$  oder  $400^{\circ}$ .

Ein Tropfen von eben geschmolzenem leichtflüssigen Schwefel von  $120^{\circ}$  breitet sich auf reinem Quecksilber schnell zu einer dünnen Lamelle von  $0,0001$  bis  $0,0002$  mm Dicke mit blauer oder brauner Newtonscher Interferenzfarbe und  $0,01$  mm breiten Falten aus, unter der sich das Quecksilber abgießen oder die sich mit einem Objektträger abheben läßt. Mit dem Mikroskop erkennt man in der dünnen Lamelle Spinnennetze oder Sterne von  $5,2$  mm Durchmesser mit  $20$  bis  $80$  radialen Sektoren und vielen Falten, parallel dem Umfang und parallel dem Radius (Fig. 231, Taf. II), in den Sektoren viele feine radiale Fasern von  $0,001$  mm Dicke. Die Sektoren sind doppeltbrechend, haben den Hauptschnitt parallel dem Radius und bilden einen Sphärokristall III. Klasse mit indifferenter Doppelbrechung. Zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen zeigt ein Stern ein aufrechtes dunkles Kreuz und mit gleichzeitig eingeschalteter Gipsplatte oder Quarzkeilen (Babinetschem Kompensator) keine Polarisationsfarben.

Zuweilen zeigen die Lamellen parallele Falten von  $0,005$  mm Abstand und geben Gitterfarben im reflektierten Licht, wie Perlmutter.

Diese Faltenbildung beweist, daß der erkaltende Schwefel von  $120^{\circ}$  keine homogene Flüssigkeit ist, daß sich in ihm unsichtbare öltartige Schaumwände normal zur Oberfläche abgeschieden, die obere und untere Fläche gegeneinander gezogen und dadurch die Lamelle verlängert oder gefaltet haben.

Bei dickeren Schichten bildet der dünnflüssige Schwefel auf Quecksilber kegelförmige Vertiefungen von  $1$  bis  $3$  mm Durchmesser mit radialen Falten von  $0,01$  mm und radialen Fasern von  $0,001$  mm Breite. Die Falten liegen normal zu einer runden Linse im Mittelpunkt der Vertiefung von erstarrtem undurchsichtigen Schwefel mit Schaumkammern von  $0,001$  mm oder kleiner. Nach Abgießen des Quecksilbers sieht man auf der Glasschale statt der kegelförmigen Vertiefungen Spinnennetze mit braunen radialen Linien und konzentrischen Kreisen, oder Sphärokristalle III. Klasse, welche zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen kein schwarzes Kreuz oder ein

aufrechtes schwarzes Kreuz und indifferente Doppelbrechung zeigen. Die braunen Radien und Kreislinien sind nicht einfache Schaumwände, sondern erstarrte dünne aus Schaumkammern bestehende Lamellen.

Daneben liegen positive Sphärokristalle II. Klasse von 2,4 mm Durchmesser mit 120 bis 160 radialen Fächern.

Einmal erhielt ich einen prächtigen positiven Sphärokristall mit drei dunklen Ringen von 0,3, 0,48 und 0,66 mm Durchmesser. Die Durchmesser verhielten sich also nahezu wie  $\sqrt{1}:\sqrt{3}:\sqrt{5}$ . Nach einigen Tagen war dieser positive Sphärokristall verschwunden.

Bei Berührung mit einem Kristallsplitter von oktaedrischem Schwefel verwandeln sich die Sphärokristalle III. Klasse in eine Masse breitblättriger gleich orientierter Kristalle von  $\alpha$ -Schwefel, welche in einer bestimmten Lage zwischen den gekreuzten Nicolschen Prismen gleichzeitig dunkel erscheinen.

Die Sphärokristalle III. Klasse verwandeln sich auch freiwillig ohne Impfung, oft schon nach wenigen Minuten, unter dem Polarisationsmikroskop in doppeltbrechende Kristalle von gewöhnlichem  $\alpha$ -Schwefel mit schönen Polarisationsfarben, die alle in demselben Stern gleich orientiert sein können. Oft tritt diese Kristallisation erst nach längerer Zeit ein und man sieht die Kristalle langsam von der Mitte nach außen wachsen.

Später traten an den Stellen der sichtbaren und unsichtbaren Schaumwände Sprünge auf, die unter  $90^\circ$ ,  $45^\circ$  u. a. zusammenstoßen.

Schwefel bei  $160^\circ$  geschmolzen, auf Quecksilber zu dünnen Lamellen ausgebreitet und schnell erstarrt, gab *Sphärokristalle III. Klasse* von 0,8 mm Durchmesser mit radialen Fasern von 0,01 mm Abstand; *positive Sphärokristalle II. Klasse* von 2,4 mm Durchmesser mit 120 bis 160 außen breiter werdenden Fächern, wie Fig. 231, a, Taf. II, oder von 1,5 mm Durchmesser mit radialen Fasern von 0,04 mm Breite, welche nach außen spitz zuliefen (Fig. 231, b, Taf. II); endlich *negative Sphärokristalle II. Klasse* von 0,36 mm.

Da ich ähnliche Sphärokristalle aus dünnflüssigem und dickflüssigem Schwefel bei schneller Abkühlung auf Glasflächen erhalten habe (§. 199), hat die leitende Haut auf der Unterseite des Schwefels deren Bildung nicht beeinflusst.



Ich möchte daran erinnern, daß ich auch bei  $\alpha$ -Schwefel-lösung (§ 79, Ann. d. Phys. 9. p. 994. 1902) die Bildung von positiven und negativen Sphärokristallen beobachtet habe.

Bei Berührung mit Kristallsplittern von  $\alpha$ -Schwefel verwandeln sich die Sphärokristalle III. Klasse in eine Masse gleich orientierter Kristalle.

§ 192. *Schwefel in Probierröhrchen geschmolzen und gekocht, langsam und schnell erkaltet.* Schwefel, in einem Probierrohr bei  $120^{\circ}$  geschmolzen und *langsam erkaltet*, sprengte bei langsamem Wiederanwärmen die Glashülle. Der gelbe Schwefelzylinder zeigte normal zur Oberfläche feine wellenförmige Sprünge mit Neigungswinkeln von  $120^{\circ}$ ,  $90^{\circ}$  u. a., an der Stelle der unsichtbaren Schaumwände, welche sich in ihm abgeschieden hatten (Fig. 232, Taf. II). Eine Bruchfläche normal zur Zylinderfläche ließ auf einer 0,8 mm dicken Außenschicht feine Fasern erkennen, normal zur Oberfläche. Daneben weiter nach dem Innern breitere Fasern von 1 mm Breite und 6 mm Länge, mit Anschwellungen. Im Innern Kugelflächen von 0,1 bis 2 mm Durchmesser.

Derselbe Schwefel von  $120^{\circ}$  mit dem Probierrohr in Quecksilber von  $0^{\circ}$  *schnell abgekühlt*, ist ebenfalls gelb, wie der langsam erkaltete. Mit einer Stahlspitze gedrückt und gespalten, zeigte die 1 mm dicke Außenschicht der Bruchfläche radiale Fasern von 0,05 mm mit Anschwellungen. Die Fasern waren um so dünner, je schneller der Schwefel abgekühlt wurde. Auf der Außenseite des Zylinders erkannte man durch die grünliche Färbung einzelner Stellen Schaumwände, welche einen sechsstrahligen Stern bildeten, ähnlich den Tyndall'schen Eisblumen, und kugelförmige Röhren mit Anschwellungen (Fig. 235, Taf. II).

Oktaedrische Schwefelkristalle wurden in einem frisch geglähten Probierrohr geschmolzen und  $\frac{1}{4}$  Stunde lang gekocht. Dabei war ein unten zugeschmolzener Glastrichter als loses Ventil auf das Probierrohr aufgesetzt, um die atmosphärische Luft abzuhalten (Fig. 233, Taf. II). Bei *langsamem Abkühlen* und Bestrahlen mit elektrischem Bogenlicht erschienen in der braunen Flüssigkeit während 10 Minuten kleine Blasen, welche in der Flüssigkeit aufstiegen und nahe der Flüssigkeitskuppe von der warmen belichteten nach der kälteren nicht belichteten

Seite wanderten, wohl infolge der Oberflächenspannung, welche im kälteren Teile der Kuppe größer war, als im wärmeren Teile. Im Innern der tiefer gelegenen Flüssigkeit zeigten die Blasen keine Photodromie. Dabei setzten sich in der scheinbar klaren Flüssigkeit, welche nahe der Oberfläche dunkler gefärbt war, am unteren Teile der vertikalen Glaswand kleine runde Tröpfchen und darüber zusammenhängende braune Schaumwände an, normal zur Glaswand, in welchen das Mikroskop wieder unzählige kleine Schaumkammern erkennen ließ. Im reflektierten Licht erschienen Beugungsfarben an der Stelle der Tröpfchen, die mit der Höhe über dem Boden wechselten und auf faltige Schaumwände im Innern der Flüssigkeit hindeuteten. Allmählich schritt die Bildung der Tröpfchen nach oben fort. Die Flüssigkeit erstarrte zuerst unten zu grüngelben Kristallen, dann im oberen Drittel plötzlich zu gelben Kristallen. Zuletzt erstarrte der mittlere Teil der Flüssigkeit. Am unteren Teile, wo die blaue Bunsenflamme das Glas getroffen hatte, wurden braune Flecke von 0,7 mm Durchmesser sichtbar (Fig. 234, Taf. II).

Nach dem Erstarren zeigte der gelbe Schwefelzylinder gerade oder wellenförmige Sprünge, normal zur Oberfläche, welche unter  $120^{\circ}$  zusammenstießen. Grünlich gelbe Stellen auf der gelben Oberfläche ließen Schaumkammern, konische Röhren mit Anschwellungen und abgerundeten Köpfen von 1 bis 3 mm Durchmesser erkennen. Eine hellgrüne Bruchfläche normal zur Zylinderachse zeigte in einer 1,05 mm dicken Außenschicht 0,01 mm dicke Fasern, normal zur Oberfläche; im Innern muschligen Bruch mit Kugelflächen oder Linsen von 0,2 bis 1 mm, welche auf geraden Linien oder Kreisbogen mit Neigungswinkeln von  $120^{\circ}$  verteilt waren. Zuweilen lagen die Linsen in einer Reihe nebeneinander, wenn sie durch Zerfallen einer zylindrischen oder kegelförmigen Röhre entstanden waren, ähnlich wie bei tauenden Eisblöcken.

Die Erscheinungen waren dieselben, wenn Schwefel statt  $\frac{1}{4}$  Stunde 2, 6 oder 9 Stunden gekocht hatte, oder wenn ein frisch gezogenes Glasstäbchen 2 Stunden lang in den kochenden Schwefel eingeschoben war. Die braunen Flecke entstanden um so reichlicher, je länger der Schwefel gekocht hatte. Nach Ablösen vom Glase entluden die braunen Flecke ein Elektroskop

sehr schnell, während die gelbe Oberfläche isolierte. Unter dem Mikroskop erschienen die braunen Flecke wie Schaumflocken, als ob sich unter dem Einfluß des violetten Lichtes der Bunsenflamme eine spezifisch schwerere Flüssigkeit gebildet, an der Glaswand festgesetzt und zu Blasen oder Kugeln vereinigt hätte und in Tropfen zerfallen wäre (Fig. 234, Taf. II).

Beim Auflösen in Schwefelkohlenstoff sah man an der Stelle der braunen Flecke aneinanderhängende Gasblasen und braune unlösliche Fäden entstehen.

Nach 6 stündigem Kochen hafteten am oberen Rande des Probirröhrchens in der Nähe des Glasventils überkaltete flüssige und erstarrte Tropfen, die bei der Siedetemperatur von  $445^{\circ}$  nicht herabgeflossen waren, also sehr klebrige Flüssigkeit gewesen waren. Dieser Schwefel mochte Spuren schwefliger Säure enthalten, wenn das Glasventil nicht ganz dicht geschlossen hatte. Die braunen Flecke am Boden konnten aber keine schweflige Säure enthalten. Vielleicht enthielten sie Schwefelleber und waren durch Einwirkung des Glases auf den siedenden Schwefel entstanden.

Kochender Schwefel mit dem Probierrohr in eine Kältemischung von  $-20^{\circ}$  gebracht und schnell erstarrt, war dunkler gefärbt als der langsam erkaltete. Eine Höhlung in der Mitte des oberen Teiles war mit kleinen prismatischen Kristallen bedeckt. Auf der Oberfläche lagen Dendriten und helle Sternblumen (Fig. 235, *a*, *b*, Taf. II) von 3—8 mm Durchmesser auf grünlichem oder braunem Grunde, ähnlich den Tyndallschen Schmelzungsfiguren im Eis mit 6—18 radial gestellten Blättern. Die Blätter hatten abgerundete Enden und häufig Anschwellungen. Die verschiedene Färbung zeigte daneben Schaumkammern von 2 mm mit ebenen, wellenförmigen oder kugelförmigen Wänden. Diese Wände schienen oft unter anderen Winkeln, als  $90^{\circ}$ , gegen die Oberfläche des Schwefelzylinders geneigt.

Die Bruchfläche normal zur Zylinderfläche ließ konzentrische Schichten mit abwechselnd klarerem und undurchsichtigerem Schwefel erkennen, ähnlich wie bei dem schnell erstarrten Eise (§ 177, Ann. d. Phys. 18. p. 45, Fig. 229, *b*. 1905). In einer 2 mm dicken Außenschicht lagen Fasern von 0,001 mm, normal zur Oberfläche, welche nach Innen in 10 mal dickere Fasern übergingen.

Brauner dickflüssiger Schwefel von  $200^{\circ}$  mit Probierrohr in eine Kältemischung gebracht, zeigte ähnliche Schichten und Fasern, wie der kochende schnell gekühlte Schwefel. Aber die Faserschicht war dünner als bei letzterem, nur 0,8 mm dick.

Dussy<sup>1)</sup> hat ähnliche Erscheinungen bei Schwefel beobachtet, welcher bei  $165^{\circ}$  gegossen war. Der Schwefel erstarrte zu Fasern mit glasigem Bruch. Schwefel von  $226^{\circ}$ , in kaltes Wasser gestellt, gab drei konzentrische Schichten von weichem, glasigem und prismatischem Schwefel.

*Stangenschwefel* wurde in einem Probierrohre mit lose aufgesetztem Kork gekocht und in einer Kältemischung von  $-20^{\circ}$  schnell abgekühlt. Mit dem Mikroskop sah man an der Oberfläche des grüngelben Schwefelzylinders sechsseitige Prismen von 0,8 mm Breite, ähnlich den Gletscherkörnern des Eises, mit Seitenflächen normal zur Zylinderfläche, welche Winkel von  $120$  und  $130^{\circ}$  miteinander bildeten. Mit dem Spitzbohrer zerbrochen, zeigten die Bruchflächen feinfaserigen Bruch, mit Fasern parallel dem Zylinderradius, wie in Zylindern erstarrtes Eis.

Über der festen Schwefelmasse war die Glaswand mit einer sehr klebrigen braunen Flüssigkeit bedeckt, welche erst nach einer Stunde erstarrte zu vielen parallelen Streifen von 0,024 bis 0,012 mm Abstand, zwischen denen Schnüre runder Blasen oder Kugeln von 0,006 bis 0,0002 mm Durchmesser lagen. Einzelne mit dünner Schwefelschicht bedeckte Stellen des Glases zeigten zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen Gletscherkörner und Eisblumen, Schaumkammern mit Sphärökristallen oder Schwefelkristallen, welche in benachbarten Schaumkammern verschieden orientiert waren. Die Schaumkammern waren begrenzt von unsichtbaren Schaumwänden mit Neigungswinkeln von  $90$  und  $120^{\circ}$ . Es hatten sich also aus diesem flüssigen Schwefel, der etwas schweflige Säure enthielt, die öartigen Schaumwände bei ihrer Entstehung an schon erstarrte oder an noch flüssige Schaumwände mit gleicher Oberflächenspannung angesetzt und den Kontakt des schon erstarrten Kristalles mit dem überkalteten Inhalt der Nachbarkammer verhindert, ähnlich wie bei der Kristallbildung von

1) J. Dussy, Compt. rend. 123. p. 307. 1896.

Kupfersulfat usw. aus wässrigen Lösungen bei Einwirkung von Alkohol (§ 47 u. fig., Ann. d. Phys. 9. p. 5. 1902).

Hoffmann und Rothe<sup>2)</sup> fanden bei gleichmäßiger Abkühlung von geschmolzenem Schwefel in einem Probierrohr zwei durch einen nach oben gewölbten feinen Meniskus geschiedene Schichten, welcher langsam nach oben rückte. Bei schnellerem Abkühlen in freier Luft war der Meniskus nach unten konvex. Mit einem empfindlichen Thermoelement wurde ein schnelleres Sinken der Temperatur beobachtet, wenn der Meniskus die Lötstelle des Thermoelementes berührte. Bei schnellem Abkühlen erstarrte nur der untere Teil bis zur Grenze beider Schichten. Bei sehr langsamem Abkühlen fehlte der Meniskus und die Beschleunigung der Abkühlungsgeschwindigkeit.

Da kleine im Schwefel suspendierte Partikelchen sich auch in der dünnflüssigen Schicht langsamer bewegten, als der Meniskus fortschritt, so waren m. E. auch in dieser Schicht schon unsichtbare ölartige Schaumwände vorhanden, welche die Bewegung hemmten.

Aus der Tatsache, daß Randwinkel und Krümmung des Meniskus mit Temperatur und Abkühlungsgeschwindigkeit wechselten, folgt eine gleichzeitige Änderung der Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze beider Schichten.

Ich selbst habe diesen Meniskus bei dem Abkühlen von geschmolzenem Schwefel in einem Probierrohr niemals deutlich wahrgenommen. Ich beobachtete dafür viele zusammenhängende Schaumwände, welche sich im Innern an die Glaswand ansetzten und es erscheint mir nicht ausgeschlossen, daß Spuren von Fremdstoffen zu seiner deutlichen Ausbildung nötig sind.

§ 193. *Geschmolzener Schwefel auf Glas und Glimmer langsam und schnell erkaltet. Bruchflächen.* Schwefelplatten, aus flüssigem Schwefel von 200—300°, auf dünnen Glimmerplatten mit einer Unterlage von Quecksilber *schnell erstarrt*, werfen sich und zeigen nach dem Ablösen vom Glimmer unten konvexe Flächen, von Furchen oder Linien von 1—25 mm Länge begrenzt. Auf diesen konvexen Flächen, die den Gletscher-

2) Fr. Hoffmann u. R. Rothe, Zeitschr. f. physik. Chem. 55. p. 119, 123. 1906.

körnern des Eises entsprechen, sind wieder kleinere Schaumkammern von 0,2 bis 0,1 mm zu erkennen. Die Linien oder Schaumwände zwischen den großen und kleinen Gletscherkörnern hatten 0,01 mm Breite, bildeten Kreise, Kreisbogen, Sechsecke, Sternblumen mit einer zentralen Blase (Fig. 236, Taf. II), konische Röhren mit Querwänden und Anschwellungen und trafen sich unter Winkeln von  $120^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $45^\circ$  u. a., ähnlich, wie ich es bei Eis beobachtet habe. Mit dem Mikroskop ließen sich bei normaler Beleuchtung in reflektiertem Licht die Schaumkammern gut erkennen.

Lag die *Glimmerplatte* auf Holz, so blieb die untere Seite des *langsam erkalteten* und erstarrten Schwefels von  $120^\circ$  eben, zeigte aber ähnliche Schaumwände, wie der schnell erkaltete Schwefel.

Schnell gekühlter Schwefel zieht sich beim Erstarren weniger zusammen, als langsam gekühlter, und die Schaumwände kontrahieren sich stärker, als der Inhalt der Schaumkammern. In schnell gekühltem Schwefel ist mehr  $\gamma$ -Schwefel von kleinerem spezifischen Gewicht enthalten, als in dem langsam gekühlten, und in dem Inhalt der Schaumkammern wieder mehr  $\gamma$ -Schwefel, als in den Schaumwänden. Die schnell erstarrte Unterseite der Schwefelplatten wird daher konvex. Die langsam erstarrte bleibt eben, weil sie weniger  $\gamma$ -Schwefel enthält.

Zum Kochen erhitzter Schwefel zeigte, wenn er auf Glimmer mit Quecksilberunterlage schnell oder mit Holzunterlage langsam erkaltete, ähnliche Furchen und Schaumwände wie Schwefel bei  $120^\circ$  C. geschmolzen. Man sieht dann auf den gelben Schwefeltropfen gelbe undurchsichtige und grüngelbe durchsichtige Stellen, welche durch Schaumwände mit abgerundeten Köpfen voneinander getrennt sind.

Beim Elektrizieren dieser Schwefelplatten mit negativer Elektrizität und Bestäuben mit Mennige und Schwefelpulver durch ein Leinentuch sammelt sich das positiv elektrische rote Mennigepulver auf einem Teil der Furchen und Schaumwände an, und läßt sie als rote Linien hervortreten. Bei Wiederholung des Versuches auf derselben Schwefelfläche erscheint ein Teil der roten Linien wieder, ein anderer Teil fehlt und ist durch andere rote Linien ersetzt.

Ein Teil der roten Linien auf den Furchen zwischen den großen Schaumkammern erschien sowohl mit  $+$  - wie  $-$  - Elektrizität.

Ich werde auf diese elektrischen Staubfiguren an einer anderen Stelle (§ 194) näher eingehen.

Wurden die Schwefelplatten vom elektrischen Funken einer Leidener Flasche durchbohrt, so trafen an der durchbohrten Stelle drei Bruchflächen mit  $120^\circ$  Neigung zusammen.

Flache, auf Quecksilber erstarrte Schwefeltropfen, mit einer Stahlspitze gespalten, zeigten auf den Spaltungsflächen normal zur Tropfenoberfläche Fasern von 0,007 bis 0,001 mm Durchmesser, die nach dem Innern breiter waren, als nahe der Oberfläche, mit Anschwellungen und Astlöchern. Zuweilen lagen im Innern wieder feinere Fasern parallel der Tropfenoberfläche, wie Wellen oder Furchen. Zwischen diesen parallelen Fasern waren runde kugelförmige Linsen von 0,004 mm oder kleinere Linsen von 0,0002 mm auf Kreisbogen verteilt. Linsen und Fasern wurden also nach dem Innern des Schwefeltropfens größer, wie bei ähnlichen Formen in tauendem Eise.

§ 194. *Elektrische Staubfiguren auf Schwefel. Einfluß von Fremdstoffen.* Reiner, bei  $157^\circ$  geschmolzener Schwefel wurde auf eine Glimmerplatte mit Holzunterlage getropft und erstarrte langsam zu 2 mm dicken Platten mit einer ebenen glänzenden gelben Unterfläche, welche sich leicht vom Glimmer löste. Die Schwefelplatten wurden umgekehrt auf eine große geerdete Zinkplatte gelegt, auf die ebene Fläche eine Metallröhre von 25 mm Höhe und 7,2 mm Durchmesser gesetzt, und diese mit dem Knopf einer negativ oder positiv geladenen Leidener Flasche berührt, deren äußere Belegung zur Erde abgeleitet war. Die Metallröhre wurde mit der Hand abgehoben und die Schwefelplatte durch Leinwand mit einem Gemenge von Mennige und Schwefelpulver bestäubt.

Die negative Staubfigur zeigte den roten Berührungskreis von zwei roten Kreisen umgeben. Die Durchmesser der Kreise verhielten sich nahezu wie 1 : 2 : 3 (Fig. 237, a, Taf. III, Photographie, Vergr. 0,95). Zwischen den roten Kreisen waren radiale Schaumkammern sichtbar.

Die positive Staubfigur zeigte den gelben Berührungskreis der Metallröhre von einem gelben Kreise von doppeltem



Durchmesser umgeben. Die gelben Kreise erschienen mit radialen gelben Büscheln besetzt (Fig. 237, *b*, Taf. III, Photographie, Vergr. 0,95).

Bei Wiederholung des Versuches mit anderen Schwefelplatten erschienen in der negativen Staubfigur neben roten Kreisen die Wände von Schaumkammern rot, welche sich auch sonst schon in passend reflektiertem Licht erkennen ließen. Die Staubfigur verlief stetig, wenn ein Teil der Schwefelplatte aus gelbem  $S_a$ , der andere Teil aus grünem durchsichtigen  $S_g$  bestand, der sich noch nicht in  $S_a$  umgewandelt hatte.  $S_a$  und  $S_g$  haben nahezu gleiche elektrische Eigenschaften und lassen sich nicht durch elektrische Staubfiguren unterscheiden.

Wurde die elektrische Staubfigur mit einer Messingkappe (Fernrohrdeckel) von 36 mm Durchmesser und 24 mm Höhe auf einer runden Schwefelplatte von 120 mm Durchmesser und 5 mm Dicke erzeugt, welche vor Jahren aus Stangenschwefel gegossen war, so zeigte die negative Staubfigur rote Kreise von 18, 36 und 60 mm Durchmesser, die positive Staubfigur gelbe Kreise von 36, 60 und 90 mm Durchmesser. Zwischen den beiden äußeren roten Kreisen der negativen Staubfigur lagen kreisförmige Inseln, rot auf gelbem Grunde und gelb auf rotem Grunde. Zu beiden Seiten des roten Berührungskreises waren an einzelnen Stellen radiale gelbe Äste, Röhren mit Anschwellungen, zu erkennen.

Es werden also durch die elektrischen Staubfiguren sichtbare und unsichtbare Schaumwände oder Schaumkammern sichtbar, deren Wände oder Inhalt andere elektrische Eigenschaften als die Umgebung haben.

Eine konzentrierte Lösung von reinstem kristallisierten  $\alpha$ -Schwefel in reinstem Schwefelkohlenstoff, welche vor 22 Jahren zur Bestimmung der elektrischen Doppelbrechung gedient hatte, war in einer nicht ganz fest verkorkten Flasche im Dunkeln aufbewahrt worden. Ein Teil des Schwefelkohlenstoffs war langsam verdampft und am Boden der Glasflasche war eine 2 cm dicke Schicht von klaren Schwefelkristallen entstanden, welche durch vertikale ebene und gekrümmte Schaumwände mit Neigungswinkeln von  $120^\circ$ , seltener von  $90^\circ$ , in Schaumkammern von 1 cm Breite geteilt war (Fig. 237, *c*, Taf. III, Photographie). Die horizontalen oberen Flächen der Schaum-

kammern zeigten viele halbkugelförmige Vertiefungen von 1 bis 2 mm Durchmesser und über den vertikalen Schaumwänden ein Furchennetz. Die Schaumkammern entsprechen den Gletscherkörnern des Eises. Der Schwefelkohlenstoff hatte zwei verschiedene Lösungen gebildet mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze.

Wahrscheinlich enthielten die Schaumwände etwas amorphen  $\gamma$ -Schwefel, der sich in der Lösung von  $\alpha$ -Schwefel unter der Einwirkung der starken elektrischen Kräfte oder freiwillig während der langen Jahre gebildet hatte. Für letztere Vermutung spricht, daß A. Lallemand<sup>1)</sup> eine konzentrierte Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff sich durch violettes und überviolettes Sonnenlicht trüben sah, indem sich unlöslicher Schwefel ausschied. Nach Berthelot<sup>2)</sup> hindert Gegenwart von Schwefelwasserstoff diese Lichtwirkung.

Das elektrische Verhalten der Kristallmasse läßt ebenfalls in den Wänden und dem Inhalt der Schaumkammern Schwefel mit verschiedenen elektrischen Eigenschaften, verschiedener Leitfähigkeit oder verschiedener Dielektrizitätskonstante erkennen.

Wurde auf dieser Schwefelplatte von 8,5 cm Durchmesser und 2 cm Dicke mit einer Messingkappe von 3 cm Durchmesser und 1,2 cm Höhe eine negative elektrische Staubfigur erzeugt, so erschien ein Teil der geradlinigen Schaumwände oder Furchen rot oder negativ elektrisch, stärker rot als das gelbe oder rote Innere der Schaumkammern. Zuweilen lagen zu beiden Seiten dieser feinen roten Linien zwei breitere helle blanke oder staubfreie Streifen. Außerdem war die Elektrizität von der elektrisierten Zylinderfläche aus in schmalen Wirbeln nach außen und innen gegangen, wie bei einer positiven Staubfigur. Nahe am Rande sah man auch kleine rote Kreise und Ellipsen, den Inseln anderer Platten von aus Schmelzfluß erstarrtem Schwefel entsprechend.

Kleine Mengen fremder Substanz lösen sich in geschmolzenem Schwefel und bilden in dem erstarrenden Schwefel Kugeln, Blasen und Schaumkammern, deren Inhalt und Wände ver-

1) A. Lallemand, Compt. rend. 70. p. 182. 1870.

2) M. Berthelot, Compt. rend. 70. p. 941. 1870.

schiedene elektrische Eigenschaften haben und dadurch in der elektrischen Staubfigur sichtbar werden.

Auf dünnflüssigem gelben Schwefel bleibt ein Tropfen Schwefelkohlenstoff einen Augenblick liegen und löst sich dann schnell in einem Bruchteil einer Sekunde in dem geschmolzenen Schwefel auf. Auf braunem geschmolzenen Schwefel breitet sich ein Tropfen Schwefelkohlenstoff aus und löst sich dann langsamer, als in dünnflüssigem Schwefel. Der braune Schwefel enthält eben mehr unlöslichen  $\gamma$ -Schwefel, als der dünnflüssige gelbe Schwefel.

30 g reiner kristallisierter  $\alpha$ -Schwefel wurden in einer halbkugelförmigen Porzellanschale geschmolzen, ein Tropfen Schwefelkohlenstoff darin aufgelöst, auf der erkalteten Schwefelmasse mit einem Metallzylinder von 24 mm Höhe und 7,2 mm Durchmesser eine negative Staubfigur erzeugt. Einzelne Stellen zeigten rote Inseln auf gelbem Grund, andere gelbe Inseln auf rotem Grund. In Fig. 237, d, Taf. III [Photographie] erkennt man durch verschiedene Färbung Schaumkammern, welche von Kreisbogen oder geraden und gewundenen Röhren mit Anschwellungen und runden Köpfen begrenzt sind.

Wurden in geschmolzenem Schwefel Spuren Mennige aufgelöst, so zeigten die negativen elektrischen Staubfiguren auf der erstarrten Oberfläche Wände oder Inhalt der Schaumkammern anders gefärbt, als die Umgebung; rote Kreisbogen, Kreise und Sechsecke, radiale Röhren mit Anschwellungen oder in einzelne Tropfen zerfallen, welche sich von der gelben Masse abhoben.

Stangenschwefel wurde in einer eisernen Pfanne geschmolzen und einige Körnchen Mennige eingeführt. Aus der geschmolzenen Masse stiegen Flüssigkeitströpfchen auf, welche sich an der Oberfläche ausbreiteten und schöne Newtonsche Farbenringe bildeten. Wurde der Schwefel in einen viereckigen Papierkasten von  $100 \times 50 \times 18$  mm gegossen, welcher auf einer dicken Kupferplatte stand, so erstarrte der braune klebrige Schwefel zu einer dunkelgrünen Masse, auf der nach 5 Stunden gelbe Flecke in Form von Kreisen und regulären Sechsecken von 3–5 mm Durchmesser erschienen. Nach 12 Stunden war die Umwandlung des grünen  $\beta$ -Schwefels weiter fortgeschritten. Die gelben Flecke waren zahlreicher

und größer, von aneinander hängenden Kreisbogen begrenzt. Die Umwandlung erfolgte langsamer als in mennigefreiem Schwefel unter gleichen Bedingungen. Die kleine Menge Mennige hatte unsichtbare öartige Schaumwände gebildet, welche in der erstarrten Masse die Umwandlung von  $\delta$  und  $\delta_a$  verzögerten.

Übrigens wird Schwefel, mit sehr geringen Mengen Fett zusammengeschmolzen, braun oder schwarz, wie E. Mitscherlich<sup>3)</sup> gezeigt hat.

§ 195. *Schnell gekühlter flüssiger Schwefel. Trichiten mit Tannenbäumen, Spinnennetze, Sphärokristalle und polarisierende (dichroitische) Gitter.* Dünne Fäden von 0,06 bis 0,25 mm Durchmesser, welche man mit einer Glasspitze aus sehr klebrigem braunen Schwefel zieht, bleiben in freier Luft stundenlang klar und einfach brechend. Später bilden sich in diesem Zylinder von überkalteter Flüssigkeit Querwände normal zur Zylinderachse, die aus verschiedenen orientierten doppeltbrechenden Kristallen bestehen, aus dem kristallisierten Inhalt von Schaumkammern, welche während des Kristallisierens durch flüssige Schaumwände voneinander getrennt waren. Der überschmolzene flüssige Schwefel bestand also aus zwei öartigen Gemischen mit verschiedenem Gehalt an  $\gamma$ - und  $\delta$ -Schwefel, vielleicht auch an  $\alpha$ - und  $\beta$ -Schwefel (vgl. § 189).

Zwei kalte übereinander gelegte Spiegelglasscheiben wurden in kochenden Schwefel getaucht und schnell herausgezogen. Zwischen beiden Streifen blieb eine dünne durchsichtige Schicht von  $\gamma$ -Schwefel hängen, die eine Stunde oder länger flüssig blieb, sich später als weicher  $\gamma$ -Schwefel mit dem Messer vom Glase ablösen und auf einem Objektträger unter dem Polarisationsmikroskop untersuchen ließ. In der klaren Flüssigkeit lagen viele braune Kugeln von 0,01 bis 0,02 mm Durchmesser mit größerer Lichtbrechung als die Umgebung. Daneben entstanden in der klaren klebrigen Flüssigkeit gerade und schraubenförmig gewundene spitze braune Bänder (Trichiten), die nach der Spitze und den Seiten gleichzeitig wuchsen, aus erstarrten tannenbaumförmigen Gebilden bestanden, mit Astwinkeln von

3) E. Mitscherlich, Ges. Schriften p. 637. 1896; Erdm. Journ. 67. p. 869. 1856.

90° und doppeltbrechenden (erstarrten?) Schaumwänden an der Außenseite der Tannennadeln (Fig. 238, *a*, *b*, Taf. II).

Die dünne schnell erstarrte Schwefelschicht zwischen den Spiegelglasplatten zeigte auch Sphärokristalle III. Klasse mit einem Spinnennetz von braunen Kreislinien und feinen radialen Fasern von 0,001 bis 0,0015 mm Breite. Den normalen und anormalen Dichroismus dieser Fasern werde ich unten § 202 besprechen.

§ 196. *Schwefeldampf auf Glas und Quarz kondensiert bildet überschmolzenen flüssigen Schwefel, Schaummassen, Gallerte und Sphärokristalle.* J. Fritzsche<sup>1)</sup> hat 1837 den Dampf von kochendem Schwefel auf Glasplatten kondensiert zu flüssigen überschmolzenen Kugeln, welche sich auf der Glasplatte ausbreiteten und mehr oder weniger regelmäßige Halbkugeln bildeten, aus deren Oberfläche kleine Spitzen hervorragten. Diese Spitzen nahmen allmählich an Umfang und Länge zu und bildeten nach einigen Tagen einen durchsichtigen Ring von kleinen Kristallen um den dunklen durch die kristallinische Struktur der Oberfläche marmoriert erscheinenden Kern, welcher noch längere Zeit in seinem zähen Zustande zu verharren schien. Nicht selten sind dann aus ihnen auch feine prismatische blätterartige Kristalle herausgewachsen. Durch Striche mit einer Nadelspitze oder unmittelbar durch die allmähliche Einwirkung des Lichtes bildeten sich Rhombenoktaeder aus Kugeln, welche durch Zusammenfließen von kleineren Kugeln gebildet waren.

Ich bedeckte kochenden Schwefel in einem Uhrglas, der sich an der Luft entzündet hatte, mit einem kalten Objektträger und unterbrach dadurch die Bildung der schwefeligen Säure. Die Schwefeldämpfe kondensierten sich in einzelnen Tröpfchen von  $\gamma$ -Schwefel auf dem Glase und blieben tagelang in überschmolzenem (unterkühltem) Zustande flüssig.

Auf dem Objektträger zeigten sich schon wenige Minuten nach der Kondensation des Schwefeldampfes an einzelnen Stellen negative Sphärokristalle mit vielen dünnen braunen doppeltbrechenden Nadeln, die strahlenförmig von einer Kernblase ausgingen (Fig. 239, *a*, Taf. II). Daneben lagen 8 bräun-

1) J. Fritzsche, Pogg. Ann. 42. p. 454. 1837.

liche flüssige Linsen von 0,01 mm auf der oberen Fläche einer dunklen Leiste. Die Leiste war schwach gekrümmt und zeigte negative Doppelbrechung mit optischer Achse normal zur Längsrichtung, wie ein Stück eines negativen Sphärokristalles II. Klasse (Fig. 239, *b*, Taf. II). Nach 4 bis 24 Stunden erstarrten die einzelnen Linsen mit geringer Formänderung zu einfach brechenden Massen. Ihre ursprünglich glatte Oberfläche war von vielen kleinen Linsen von 0,0003 mm übersät, wie eine Brombeere.

Nach 24 Stunden fand ich auf dem Objektträger nebeneinander positive Sphärokristalle II. Klasse von 0,08 bis 0,25 mm, negative Sphärokristalle II. Klasse von 0,2 bis 1,2 mm Durchmesser (Fig. 239, *c*, Taf. II), Sphärokristalle III. Klasse von 0,05 bis 0,2 mm mit schwarzem Kreuz ohne Polarisationsfarben.

Nach 2 Tagen sah man bei starker Vergrößerung kleine runde Linsen von 0,0006 bis 0,006 mm, welche wie Fettaugen auf den größeren Linsen oder Flüssigkeitstropfen von 0,05 bis 0,2 mm schwammen (Fig. 239, *d, e*, Taf. II). Häufig erschienen statt dieser runden Linsen die Köpfe von runden Röhren, welche den größeren Tropfen durchsetzen und von dessen Basis bis über dessen Oberfläche reichten. Die Wände dieser Röhren mit runden Köpfen sind oft doppelbrechend. Der Rand einzelner Linsen zeigt Auswüchse mit kugelförmigen Köpfen und viele große Schaumkammern mit Wänden normal zur Oberfläche, an welche sich nach Innen kleinere Schaumkammern anreihen (Fig. 239, *f, g, h, i*, Taf. II), als ob sich die Schaumkammern durch Aufquellen vergrößert hätten. Die Auswüchse und die Schaumkammern enthalten oft verschieden orientierte doppelbrechende Kristalle. Zuweilen lag die Auslöschungsrichtung der kristallisierten Massen in diesen großen Schaumkammern, die am Rande der Tropfen sich nebeneinander reihen, parallel dem Tropfenradius, es war ein Sphärokristall I. Klasse (Fig. 239, *h, i, m*, Taf. II).

Gelegentlich sah man eine Reihe flacher Tropfen aus einfach brechender Flüssigkeit nebeneinander, welche mit parallelem natürlichen Licht Randfalten, mit konvergentem Licht klare runde Linsen zeigten. Es sind zusammengedrückte Schaumkammern (Fig. 239, *w*, Taf. II), zusammengedrückte

konische Röhren mit runden Köpfen; an einzelnen Tropfen von gleicher Breite, an anderen Tropfen von verschiedener Breite, 0,006 mm und mehr. An anderen Tropfen waren diese Schaumkammern schon unter Deformation erstarrt und hatten doppeltbrechende Kristalle gebildet. Die großen Schaumkammern am Rande enthielten große, die kleinen Schaumkammern in der Mitte kleine Kristalle, oder eigentlich doppeltbrechende Massen ohne ebene Kristallflächen. Die dünnen Schaumwände erschienen in konvergentem Licht zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen doppeltbrechend, oder mit kleinen doppeltbrechenden Kugeln von 0,0003 mm besetzt und bildeten Kreise oder Sechsecke, oder Kreise, welche in Sechsecke übergingen. Daneben lagen Linsen mit faltiger Oberfläche (Fig. 239, *a*, Taf. II) oder Sternblumen, ähnlich den Tyndallschen Eisblumen, mit 3 bis 6 Armen, radialen Röhren, welche kugelförmige Anschwellungen haben und strahlenförmig eine kleine Kernblase umgeben, radial in die Höhe wachsen und aus einfach brechender Substanz bestehen (Fig. 239, *s*, *t*, Taf. II).

Größere gelbliche Tropfen von 0,003 bis 0,03 mm waren von einer dünnen breiten Randschicht aus klarer, weniger gefärbten Flüssigkeit umgeben (Fig. 239, *r*, *t*, *n*, Taf. II). Die Randschichten der einzelnen Tropfen waren zum Teil ineinander geflossen (Fig. 239, *c*, Taf. II). Einzelne Flüssigkeitstropfen waren mit vielen kleinen Linsen bedeckt, wie eine Brombeere (Fig. 239, *d*, *e*, *f*, *g*, *i*, *l*, Taf. II) und zu doppeltbrechenden Massen erstarrt (Fig. 239, *e*—*m*, Taf. II), oder aus ihrer Oberfläche wuchsen lange Röhren mit kugelförmigen Köpfen und 3 bis 4 kugelförmigen Anschwellungen heraus (Fig. 239, *l*, *s*, Taf. II) oder gewundene braune Bänder (Fig. 239, *g*, Taf. II) (Trichiten)<sup>2)</sup> oder sternförmige Dendriten (Figg. 240, *x*, *y* und 244, *a*, *b*, *c*, Taf. III) [Photographie, Vergr. 82] mit in den Ästen eingelagerten doppeltbrechenden Kristallen oder kleinen tafel-

2) *Ann.* Die braunen gewundenen Bänder (Trichiten), welche aus der Oberfläche des Schwefels herauswachsen in die angrenzende Flüssigkeit oder in die freie Luft (Figg. 238, *b*, 239, *g*, *i*, *l*, *s*, 240, *x*, Taf. II) haben ähnliche Form und entstehen in ähnlicher Weise, wie die Hörner, welche aus dem Rande von Leimtannat unter Wasser hervorschießen (*Ann. d. Phys.* 11. p. 67. 1903) oder die spitzen gewundenen Eisnadeln auf der gefrorenen Wasseroberfläche eines Kryophors (*Ann. d. Phys.* 18. p. 43. Fig. 228, *b*. 1905).



förmigen Kristallen an den Astspitzen (Fig. 244, c, Taf. III). Diese Dendriten mit Kristallen sind ähnlich denjenigen, welche ich bei Leimchromat beobachtet habe, welches auf Glas eingetrocknet war. (§ 133, Fig. 181, b, Ann. d. Phys. 13. p. 85. 1904.) In einzelnen größeren Tropfen sieht man unter den auf der Tropfenoberfläche schwimmenden Linsen doppeltbrechende Kristalle entstehen mit ebenen Oktaederflächen. Zuweilen entstehen in demselben Tropfen mehrere Kristalle oder es liegen in den Dendriten mehrere Kristalle nebeneinander, welche verschieden orientiert sind, also bei ihrer Ausscheidung durch unsichtbare ölartige Scheidewände in der Mutterlauge voneinander getrennt waren.

Die größeren Tropfen und die helleren Randschichten bestehen anfänglich aus einfach brechender Flüssigkeit.

In Fig. 239, v, Taf. II, liegen in einem Sphärokristall III. Klasse normal zum gekrümmten Rande einer Linse hohle Kugeln mit anhängendem spitzen Hohlkegel oder hohle zylindrische Röhren oder Reihen runder Blasen. Dünne Lamellen von braunem klebrigen Schwefel haben sich normal zur Oberfläche ausgeschieden und unter dem Einfluß der Oberflächenspannung zu hohlen Kugeln oder Zylindern zusammengerollt, welche später an Stellen mit kleinster Klebrigkeit in eine Reihe kugelförmiger Blasen zerfallen sind. Die runden Luftblasen mit anhängendem Hohlkegel sind ähnlich gestaltet und ähnlich entstanden, wie die Hohlräume § 199, Fig. 246, a, b, Taf. II, in dickeren Schichten von erkaltender Schwefelflüssigkeit, bei welchen aber zuerst die Blase und dann der anhängende Zylinder auftritt. Die unsichtbaren radialen Fasern des Sphärokristalles Fig. 239, v, Taf. II, sind doppeltbrechend mit optischer Achse parallel dem Radius. An der Kuppe zeigten zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen gleichdicke Stellen auf einer geschlossenen Kurve gleiche Interferenzfarbe.

Nach einiger Zeit schien ein Teil der Flüssigkeitstropfen erstarrt und zeigte zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen ein schwarzes Kreuz und am Rande farbige Interferenzstreifen. Fig. 239, o, p, q, r, Taf. II und Fig. 243, a, b, c, Taf. IV [Photographie, Vergr. 75].

Häufig bestehen diese flachen Tropfen aus einer Reihe radialer Fasern oder Röhren, welche strahlenförmig von einer

kleinen Kernblase ausgehen. Die Röhren sind auch wohl in eine Reihe Tropfen oder Blasen zerfallen. Die Arme des aufrechten schwarzen Kreuzes schneiden sich in der Kernblase, welche in der Mitte oder nahe dem Rande des größeren Tropfens liegen kann (Fig. 244, *a, b, c*, Taf. III).

In einzelnen größeren Tropfen liegen die runden Linsen und langgestreckten Röhrenstückchen von 0,005 bis 0,0005 mm Durchmesser nicht strahlenförmig oder radial, sondern auf konzentrischen Streifen oder auf parallelen Kurven, parallel dem Tropfenrand.

Fig. 243, *a, b, c*, Taf. IV, zeigen denselben aus Schwefeldampf kondensierten und in einer Ammoniakatmosphäre aufbewahrten Schwefeltropfen in verschiedenen Lagen zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen. In Fig. 243, *b, c*, Taf. IV, ist der Objektträger mit dem Tropfen aus der Lage 243 *a* um  $45^\circ$  gedreht. Fig. 243, *c*, Taf. IV, stellt den Tropfen in derselben Lage wie Fig. 243, *b*, Taf. IV, dar, aber mit einer gleichzeitig im Azimut  $45^\circ$  eingeschalteten Gipsplatte von  $\lambda$ . Beim Drehen des Objektes dreht sich das aufrechte schwarze Kreuz über den Tropfen fort. Beim Einschieben der Gipsplatte verschieben sich mit zunehmender Gipsdicke die farbigen Ringe im 1. und 3. Quadranten nach innen, im 2. und 4. Quadranten nach außen. Bei anderen Tropfen gerade in umgekehrter Richtung, im 1. und 3. Quadranten nach außen, im 2. und 4. Quadranten nach innen. Es liegen also Sphärokristalle mit positiver und negativer Doppelbrechung und optischer Achse parallel dem Radius nebeneinander. Zuweilen ist eine flüssige Linse von einem ringförmigen Sphärokristall mit schwarzem Kreuz oder es ist ein positiver Sphärokristall von einem ringförmigen negativen Sphärokristall umgeben, wie eine gequollene Leimkugel, deren äußere Schale geschrumpft ist. Es ist nicht anzunehmen, daß diese in ähnlicher Weise dicht nebeneinander entstandenen positiven und negativen Sphärokristalle aus radial angeordneten Schwefelkristallen verschiedener Kristallform bestehen. Sie verhalten sich wie aufgequollene und geschrumpfte Kugeln aus Leimgallerte (§ 149, Ann. d. Phys. 15. p. 863. Fig. 194. 1904).

Der mittlere dickste Teil der Tropfen zeigte oft mit gekreuzten Nicolschen Prismen das schwarze Kreuz, aber keine

Polarisationsfarben und verschob auch nicht die Interferenzstreifen von Quarzkeilen. Es ist ein Sphärokristall III. Klasse. Ich habe solche Sphärokristalle schon früher oft beobachtet, damals (in § 42) als Sphärokristalle der Klasse II b bezeichnet, und ihr Verhalten gegen polarisiertes Licht durch die Drehung der Polarisationssebene bei Reflexion von radial gestellten Kugeln oder Röhren erklärt. Zu dieser Erklärung paßt aber nicht, daß die dünnsten Stellen der linsenförmigen Schwefeltropfen farbige Interferenzkurven parallel dem Rande zeigen. Es macht den Eindruck, als ob hier radiale Fasern mit positiver und negativer Doppelbrechung (oder positiver und negativer Dilatation) und optischer Achse parallel der Faserrichtung nebeneinander lägen.

Bei anderen elliptischen Linsen zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen verschoben sich die farbigen Ringe beim Einschieben eines Gipskeiles im Azimut  $45^\circ$  in allen Quadranten nach innen. Eine solche Linse bestand also aus einem einzigen Kristall. Aber über den Farbenringen lag ein aufrechtes schwarzes Kreuz mit den Armen im Azimut  $0^\circ$  und  $90^\circ$ , oder eine schwarze Linie parallel der großen Achse der Ellipse. In letzterem Fall lag bei einigen Linsen die große Achse der Ellipse im Azimut  $0^\circ$  oder  $90^\circ$ , bei anderen im Azimut  $+45^\circ$  oder  $-45^\circ$ .

Häufig lagen in den Sphärokristallen zahlreiche Linsen von 0,01 bis 0,0003 mm Durchmesser verteilt.

Dieselben Erscheinungen mit denselben Formen von Linsen, positiven und negativen Sphärokristallen, Schaumflocken und Dendriten mit eingelagerten Kristallen habe ich bei der Flockung und dem Eintrocknen wässriger Schwefellösungen beobachtet und schon damals darauf hingewiesen, daß diese doppeltbrechenden Linsen aus Schaumkammern kompliziert aufgebaut wären (§ 79, Figg. 113, 114. Ann. d. Phys. 9. p. 994. 1902). Während die Glasfläche gleichmäßig mit den größeren flachen Flüssigkeitstropfen übersät ist, fehlen dieselben in der Nähe der braunen Dendriten. Die Flüssigkeit ist über die Glasfläche nach einzelnen Stellen zusammengebrochen und hat hier die Dendriten gebildet.

Um die Dendriten liegt ein Hof mit kleineren klaren Flüssigkeitslinsen und darin gelagerten noch kleineren Linsen

mit Ringen oder Resten von Ringen aus einfachbrechender klarer Flüssigkeit, die zuweilen einen klaren Flüssigkeitstropfen einschließen (Figg. 240, 241, Taf. II). Daneben liegen sehr schmale Kreise, auf denen braune Pünktchen verteilt sind (Fig. 241, *e, f, g, h*, Taf. II).

Bei normaler Beleuchtung mit dem Opakilluminator erkennt man im reflektierten Licht in der Nähe der braunen Dendriten glänzende weiße Scheibchen von 0,02 bis 0,01 mm oder flache Linsen mit schönen Newtonschen Farbenringen parallel dem Rande. Diese glänzenden Stellen werden bei durchgehendem Lichte nicht wahrgenommen, liegen oft im Innern der flachen Tropfen oder der Ringe mit braunen Pünktchen, auch wohl in der Peripherie der Dendritenspitzen und sind einfach brechend.

Größere glänzende Stellen zeigen runde Löcher oder aufgelagerte Flüssigkeitslinsen. Die glänzenden Stellen in Figg. 240 und 241, Taf. II, sind schräg schraffiert.

Für Schwefeldampf, welcher auf einem dünnen Deckglas kondensiert, also weniger schnell abgekühlt wurde, als auf einem dicken Objektträger, zeigt Fig. 244, *a, c*, Taf. III, die Photographie eines Dendriten und seiner Umgebung im durchgehenden Licht ohne und mit gekreuzten Nicolschen Prismen, Fig. 244, *b*, Taf. III, dasselbe in normal reflektiertem Licht. Die Photographie von schneller abgekühltem Schwefeldampf auf einem dicken Objektträger kondensiert, bei normal reflektiertem Licht (Fig. 244, *d*, Taf. III), läßt deutlich die runden Löcher von 0,003 mm Durchmesser in den glänzenden Schichten erkennen.

Mit der Zeit nimmt die Anzahl der glänzenden Stellen ab, dieselben ändern sich und verschwinden teilweise ganz. Die stark lichtbrechende Masse, aus der sie bestehen ( $\gamma$ -Schwefel?), wandelt sich um. Auf Glasflächen mit frischen Diamantstrichen waren in der Nähe dieser Striche die glänzend reflektierenden Stellen besonders zahlreich.

Die weißen glänzenden Stellen rühren jedoch nicht von Verunreinigungen des unterkühlten flüssigen Schwefels durch das Glas der Unterlage her, da auch Schwefeldampf auf Quarz oder Quarzglas kondensiert, dieselben Erscheinungen zeigt, wie auf Glas kondensierter Schwefel.

Eine am Rand gezackte klare Linse von 0,02 mm auf Quarzglas erschien im normal reflektierten Licht von einem 0,015 mm breiten glänzenden Ringe und dieser wieder von einem Kranz kleinerer Flüssigkeitslinsen umgeben (Fig. 244, c, Taf. II). Der glänzende Ring war außen lichtschwächer und dünner als auf der Innenseite. Auf einer im reflektierten Licht glänzenden Leiste mit muschligem Bruch lagen parallele Schnüre sehr kleiner weißer Linsen und schwarze Pünktchen einfach brechender Substanz. Viele braune Dendriten mit eingelagerten doppeltbrechenden Kristallen schwammen auf einem Flüssigkeitstropfen von 0,08 mm. Andere ähnliche Dendriten waren von tröpfchenfreien Höfen umgeben. An einzelnen Stellen lagen braune fünfblättrige Sternblumen von 0,02 mm oder braune gewundene Kegel.

Bei Berührung mit Schwefelkohlenstoff blieben diese weißen Scheibchen, die größeren Flüssigkeitstropfen, die Kreise mit den braunen Pünktchen und häufig auch die Ringe mit klarer Flüssigkeit ungeändert, während die Sphärokristalle, die braunen Dendriten und die daran hängenden doppeltbrechenden Kristalle schnell gelöst wurden und verschwanden. Die in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Flüssigkeitströpfchen (von  $S_8$ ?) erstarrten bei Berührung mit Kristallsplittern von oktaedrischem  $\alpha$ -Schwefel zu doppeltbrechenden Massen. An den Stellen der in Schwefelkohlenstoff gelösten Sphärokristalle lagen feine braune Kreise mit braunen Pünktchen von 0,002 bis 0,0003 mm, welche unregelmäßig begrenzte Flüssigkeitstropfen oder weiße Scheibchen oder ein Netzwerk weißer oder brauner Linien von 0,002 bis 0,0002 mm Breite umgaben. In den weißen Scheibchen ließen runde Löcher die Stellen erkennen, in welchen die Röhren oder zu Kugeln zerfallenen Röhren im Innern der größeren Flüssigkeitstropfen und Sphärokristalle die Unterlage berührt hatten. Fig. 244, d, Taf. III [Photographie].

Zuweilen blieben nach der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff noch negative Sphärokristalle II. Klasse sichtbar, oder es fehlten die klaren Flüssigkeitstropfen und es waren nur die glänzenden Scheibchen und Linsen und die braunen Kreisbogen mit eingelagerten Linsen sichtbar zurückgeblieben. Bringt man auf die flachen unterkühlten Schwefeltröpfchen, welche sich aus Schwefeldampf hoher oder niederer Temperatur

auf einem Objektträger eben kondensiert haben, ein Tröpfchen Schwefelkohlenstoff, so sieht man mit dem Mikroskop an der Kuppe des verdampfenden Schwefelkohlenstoffs sich eine Reihe Luftblasen (atmosphärische Luft oder schweflige Säure?) ansammeln neben dünnen Flocken von unlöslichem Schwefel. Nach der vollständigen Verdampfung des Schwefelkohlenstoffs blieben dünne Schichten von doppeltbrechendem kristallisierten  $\alpha$ -Schwefel und braune Kugeln oder Rippen von amorphem einfach brechendem Schwefel zurück.

Alle nicht in Schwefelkohlenstoff gelöste Substanz halte ich für flüssigen und festen  $\gamma$ -Schwefel, welcher Spuren schwefeliger Säure enthalten kann.

Auf den in Schwefelkohlenstoff unlöslichen flachen Tropfen liegen wieder von Kreisbogen begrenzte kleinere Tropfen mit größerer Lichtbrechung als die Umgebung. Gelegentlich war auch eine runde braune Linse in Schwefelkohlenstoff unlöslich, welche mit gekreuzten Nicolschen Prismen ein dunkles Kreuz zeigte. Dieser Sphärokristall III. Klasse war sehr wenig durchsichtig.

Sphärokristalle II. und III. Klasse bestehen also ganz aus unlöslichem  $\gamma$ -Schwefel oder sind mit einer Haut von unlöslichem  $\gamma$ -Schwefel bekleidet.

*Periodische Ausbreitung.* Zwischen den Armen der braunen Dendriten, welche oft am Ende und in der Mitte kugelförmige Anschwellungen zeigen, liegt in der ersten Zeit nach der Kondensation des Schwefeldampfes klare einfach brechende Flüssigkeit *B*, die sich in Perioden von 2—5 Sek. bis zum Rande der Dendriten ausbreitet und dann wieder nach der Mitte zurückzieht (Fig. 240, *x*, *y*, Taf. II). Diese Pulsationen können tagelang dauern und rühren von periodischer Ausbreitung einer Flüssigkeit *C* her, die sich an der Oberfläche der Flüssigkeit *B* bildet und zwischen den Dendritenarmen ausbreitet. Vermutlich ist diese Flüssigkeit *B* dadurch leicht beweglich, daß sie auf eine dünne Schicht ölartiger Flüssigkeit *A* aufgelagert und dadurch von der festen Glasfläche getrennt ist.

Nach 2 Jahren waren auf dem Objektträger mit kondensiertem Schwefeldampf nur noch wenige kleine weiße Scheibchen von amorphem  $S_8$  im reflektierten Licht sichtbar. Die braunen Dendriten waren in Röhren mit Anschwellungen, Ein-



schnürungen, runden Köpfen und großen Schaumkammern umgewandelt, welche gewöhnlich mit gleich orientierten, seltener mit verschieden orientierten Kristallen von  $S_8$  gefüllt waren. Tafelförmige Kristalle an den Astspitzen waren nicht mehr sichtbar. Ebenso hatten sich die Sphärokrystalle mit schwarzem Kreuz größtenteils in runde konvexe Linsen verwandelt, deren Oberfläche am Rande mit großen, in der Mitte mit kleinen kugelförmigen Schaumkammern besetzt war. Die Schaumkammern an der Oberfläche und im Innern waren mit doppeltbrechenden Kristallen von  $S_8$  gefüllt. Erschienen die Randschichten benachbarter Linsen ineinander geflossen, so waren alle Kristalle im Innern dieser Linsen mit rauher Oberfläche gleich orientiert. Zwischen den Linsen mit rauher Oberfläche lagen Linsen mit glatter Oberfläche, welche aus einem monoklinen doppeltbrechenden Kristall bestanden, und viele kleine Linsen aus einfach brechender (flüssiger?) Substanz.

Die beschriebenen Erscheinungen sind im wesentlichen dieselben, mögen die Schwefeldämpfe sich auf dicken oder dünnen kalten Glasplatten schneller oder langsamer kondensiert haben, bei Gegenwart von schwefliger Säure oder ohne diese, in gewöhnlicher Luft oder in ammoniakhaltiger Luft gelegen haben.

Die Form der in flüssigem überschmolzenen Schwefel abgetrennten ölartigen Schaumwände und sternförmigen Dendriten mit Ästen, in welchen wieder Anschwellungen, runde Köpfe und doppeltbrechende Kristalle entstehen, wechselte mit der Dicke der flüssigen Schwefelschicht und der Dicke der Tröpfchen, welche sich auf der Glasplatte abgesetzt hatten, wie bei den ähnlichen Gebilden aus verschiedenen dicken Schichten von Leimchromat, welches auf Glas oder Quecksilber eintrocknet (Ann. d. Phys. 13. p. 71. Fig. 175, *a, b, c*, § 130. 1904).

Die dünne Schwefelschicht, welche sich aus dem Dampf von brennendem Schwefel auf einer dicken Glasplatte kondensiert hatte, zeigte nach 9 Monaten noch dunkelbraune Dendriten wie Fig. 240, *x*, Taf. II, umgeben von einem Ringe mit Newtonschen Interferenzfarben und einem Kranz großer brauner Flecke. Der farbige Ring hatte innen 0,1 mm, außen 0,15 mm Durchmesser, innen 0,00007, außen 0,0003 mm Dicke.



Die braunen Flecke entluden ein Elektroskop, lösten sich in einem Tropfen Schwefelkohlenstoff unter Entwicklung vieler kleiner Gasblasen und unter periodischer Abscheidung zarter brauner Fäden, die ein Liniennetz von scharfen Kreisbogen bildeten, das zehnmal hintereinander erschien und wieder verschwand.

*Theoretische Betrachtungen.* Die Messungen der Oberflächenspannung (§ 189) zeigen, daß geschmolzener Schwefel an der Grenze mit Luft bei  $250^{\circ}$  ein Maximum der Oberflächenspannung hat und daß zwei allotrope Modifikationen des flüssigen Schwefels,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Schwefel, nebeneinander bestehen. Über die Oberflächenspannung des überschmolzenen Schwefels, der sich aus dem bei verschiedenen Temperaturen geschmolzenen Schwefel durch schnelle oder langsame Abkühlung bildet, liegen aber keine Messungen vor.

Ich halte die Flüssigkeit *B* der hohen Tropfen und die Flüssigkeit *A* der flachen Zonen für Lösungen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Schwefel in überschmolzenem  $\gamma$ - und  $\delta$ -Schwefel.

Die schneller gekühlten kleinen Tropfen blieben länger in flüssigem überschmolzenen Zustande als die langsamer gekühlten großen Tropfen, welche mehr  $\alpha$ - und  $\beta$ -Schwefel enthalten, oder in welchen sich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Schwefel eher abscheiden als in den kleinen Tropfen.

Bei der Kondensation des Schwefeldampfes wurde die Flüssigkeit *A* der flachen Zonen schneller gekühlt als die Flüssigkeit *B* der hohen Tropfen. Die Flüssigkeit *A* enthält also weniger  $\alpha$ - und  $\beta$ -Schwefel gelöst als die Flüssigkeit *B*. Da die Flüssigkeit *A* der flachen Zone den hohen Tropfen umgibt und in einem scharfen Rande mit einspringendem Winkel berührt, so hat die Flüssigkeit *B* eine andere größere Oberflächenspannung an der Grenze mit Luft als die Flüssigkeit *A*, d. h. die Oberflächenspannung der Lösungen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Schwefel in überschmolzenem flüssigen  $\gamma$ - und  $\delta$ -Schwefel ist um so kleiner, je weniger  $\alpha$ - und  $\beta$ -Schwefel sie enthalten.

Aber diese Lösungen sind nicht beständig. Die Flüssigkeiten *A* und *B* ändern ihre Zusammensetzung, indem allmählich  $S_{\gamma}$  in  $S_{\beta}$ ,  $S_{\beta}$  in  $S_{\alpha}$  übergeht, allgemein die höher stehenden allotropen Modifikationen in die niedriger stehenden übergehen, mit größerer Oberflächenspannung an der Grenze mit Luft.

Die Glasfläche, auf welcher sich der Schwefel kondensiert hat, bekleidet sich mit einer unsichtbaren Schicht von überschmolzenem  $\gamma$ - und  $\delta$ -Schwefel. In und auf dieser unsichtbaren Flüssigkeitsschicht kriecht  $S_\gamma$ -reiche Flüssigkeit  $A$  und  $B$  nach den Stellen mit  $S_\gamma$ -ärmerer Flüssigkeit.

An diesen Stellen mit konzentrierteren Lösungen von niedriger stehenden Schwefelmodifikationen scheidet sich allmählich neue Flüssigkeit  $C$  von anderer Zusammensetzung als  $A$  und  $B$  aus.

Wie verdünnte und konzentrierte wässrige Lösungen desselben Salzes, haben auch verdünnte und konzentrierte Lösungen  $A$ ,  $B$  und  $C$  von  $S_\alpha$  und  $S_\beta$  in überschmolzenem  $S_\gamma$  und  $S_\delta$  eine Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze. Konzentrierte Lösung  $C$  von  $S_\delta$ ,  $S_\beta$ ,  $S_\alpha$  in überschmolzenem Zustande scheidet sich in den Schwefeltropfen in dünnen klebrigen öltartigen Lamellen aus, welche unter dem Einfluß der Oberflächenspannung zu Röhren zusammenrollen, aus denen offene Schaumkammern mit aneinanderhängenden Schaumwänden (Fasern) entstehen. Später bilden diese Röhren allmählich Anschwellungen, zerfallen in eine Reihe Blasen oder aneinanderhängende Schaumwände, welche geschlossene Schaumkammern umschließen.

Die braunen in Schwefelkohlenstoff löslichen Dendriten sind Schaummassen mit offenen und geschlossenen Schaumkammern und aneinanderhängenden öltartigen braunen Schaumwänden, welche später in geschlossene Schaumkammern übergehen. Diese Schaumwände sind wahrscheinlich  $S_\delta$ ,  $S_\beta$ ,  $S_\alpha$ . Längs der Oberfläche dieser zusammenhängenden Schaumwände wandert infolge der Oberflächenspannung die Schwefelösung nach der Spitze der Dendritenäste und bildet hier die tafelförmigen monoklinen Schwefelkristalle aus  $S_\delta$ .

*Oxydation des überschmolzenen Schwefels.* Die saure Reaktion von alten Schwefelflächen beweist, daß sich Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert. Dies zeigen auch meine alten Beobachtungen<sup>3)</sup> über die Stärke der elektrischen Diaphragmaströme, welche beim Strömen von Wasser durch

3) G. Quineke, Pogg. Ann. 110. p. 53—55. 1860.

Diaphragmen von frisch gepulvertem Schwefel mit der Zeit stetig abnehmen.

Ich habe auch mehrfach, wenn ich neben die auf Glas kondensierten überschmolzenen Schwefeltröpfchen verdünnte Calciumchloridlösung brachte, die Bildung von Gipskristallen beobachtet.

Amorpher  $S_7$  scheint sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft leichter zu schwefliger Säure und Schwefelsäure zu oxydieren als  $S_a$  oder  $S_\beta$ , und  $S_a$  oder  $S_\beta$  um so leichter, je mehr  $S_7$  ihm beigemischt oder in ihm aufgelöst ist.

Durch Belichtung wird die Oxydation des überschmolzenen  $S_7$  beschleunigt (vgl. § 197). Die gebildete schweflige Säure wird von dem überschmolzenen Schwefel absorbiert, verkleinert dessen Oberflächenspannung an der Grenze mit Luft.  $SO_2$ -haltiger überschmolzener Schwefel breitet sich an der Oberfläche von  $SO_2$ -freiem Schwefel aus. Die oben (in § 196) beschriebene periodische Ausbreitung und das Zusammenfließen der überschmolzenen Schwefeltropfen bei Belichtung (vgl. unten § 197) rühren von Bildung von  $SO_2$  und dadurch herbeigeführter Verkleinerung der Oberflächenspannung her.

Die Gegenwart von  $SO_2$  scheint die Bildung von unlöslichem  $S_7$  zu befördern. Hierfür sprechen auch die Versuche von Ch. Malus<sup>4)</sup> über den Einfluß der  $SO_2$  auf die Viskosität des Schwefels.

Die bei normal reflektiertem Licht sichtbaren weißen Scheibchen und Ringe aus einfach brechender Flüssigkeit mit starker Lichtbrechung und die braunen Linien, Kreisbogen und Kreise mit eingelagerten braunen Pünktchen halte ich für  $SO_2$ -haltigen  $S_7$ , da sie besonders am Rande der Flüssigkeitstropfen auftreten, wo die atmosphärische Luft kräftiger einwirkt.

Die geschlossenen Schaumkammern können quellen und schrumpfen wie Leimgallerte. Durch die flüssigen ölartigen Wände dieser Schaumkammern diffundiert die flüssige überschmolzene  $S_7$ -reichere Schwefellösung zu den Stellen mit kleinerem Gehalt an  $S_7$  und wird hier allmählich in  $S_a$  verwandelt. Im allgemeinen werden diese Stellen im Innern der

4) Ch. Malus, Ann. de chim. (7) 24. p. 573. 1901.

geschlossenen Schaumkammern liegen und die Randkammern werden besonders schnell stark quellen, wie ich es auch gewöhnlich beobachtet habe. Die  $S_7$ -reichere Flüssigkeit außerhalb der geschlossenen Schaumkammern scheidet stark lichtbrechenden, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen  $S_7$  als sichtbare und unsichtbare Tröpfchen aus, setzt sich an der Glaswand fest und bildet die im reflektierten Licht glänzend weißen Scheiben. Die Schrumpfung wird auftreten, wenn außerhalb der geschlossenen Schaumkammern die Flüssigkeit mehr  $S_7$  enthält als innerhalb. Mit der Quellung und Schrumpfung ist eine vorübergehende Dehnung und Kompression der Schaumwände aus stark klebriger Flüssigkeit verbunden, oder vorübergehende positive und negative Doppelbrechung. Diese vorübergehende Doppelbrechung wird eine dauernde, wenn die Wände in dilatiertem Zustande erstarren, ganz wie ich es früher bei Leimgallerte gefunden habe.

Über die genauere Zusammensetzung der ölartigen Flüssigkeiten A, B, C, der weißen glänzenden Scheibchen und der braunen Dendriten müssen weitere Untersuchungen entscheiden, und dabei berücksichtigen, wie weit kleine Mengen Fremdstoffe, Luft,  $SO_2$  oder Alkali aus den Ritzen der Glasfläche die Erscheinungen der Flockung, periodischen Ausbreitung und Kristallbildung beeinflussen.

*Geschichtliches.* Bütschli<sup>5)</sup> hat Schwefeldampf auf einem Deckglas kondensiert und die Umwandlung der unterkühlten Tröpfchen von flüssigem Schwefel in doppeltbrechende Sphärorkristalle und die Bildung von Kristalltäfeln beschrieben. Nach Salomon<sup>6)</sup> gehören diese Täfelchen der zweiten monoklinen Modifikation des Schwefels an. Die Kristalle wuchsen dabei über die Oberfläche der Tropfen heraus und leiteten durch Berührung der Nachbartröpfchen in diesen die Kristallbildung ein. Nach Bütschli und Salomon verdampfen die überschmolzenen Schwefeltröpfchen bei gewöhnlicher Temperatur und rufen dadurch das kristallinische Auswachsen der schon erstarrten Tropfen hervor, wobei sich um letztere allmählich ein tröpfchenfreier Raum bildet.

5) O. Bütschli, Untersuchungen über Strukturen p. 134. Leipzig 1898; Zeitschr. f. Kristallogr. 31. p. 277. 1899.

6) W. Salomon, Zeitschr. f. Kristallogr. 30. p. 605. 1898.

Ich kann dieser Auffassung nicht zustimmen. Die Dampfspannung des überschmolzenen  $\gamma$ -Schwefels ist freilich viel größer als die des festen Schwefels und nicht viel kleiner als die des Wassers bei Zimmertemperatur. Aber die von mir beobachtete Bildung von Röhren und Schaumwänden in dem überschmolzenen Schwefel, sowie das Quellen und Schrumpfen der Schaumkammern, werden durch die Verdampfung nicht erklärt. Außerdem beweisen die klaren Randschichten, welche den überschmolzenen Schwefel umgeben, und die periodischen Zuckungen oder Ausbreitungserscheinungen, welche ich an diesen Randschichten beobachtet habe, das Vorhandensein von unmerklich dünnen Schichten flüssigen Schwefels auf der Glasfläche, in welchen der flüssige Schwefel nach den Kristallen hinkriecht und diese vergrößert. Die ähnliche Bildung von Schwefelkristallen, welche Bütschli statt in Luft unter Wasser und Glycerin an den unterkühlten flüssigen Schwefeltropfen beobachtet hat, wird auch durch das Kriechen des Schwefels in den unmerklich dicken Flüssigkeitsschichten auf der Glasoberfläche erklärt.

§ 197. *Überschmolzene Schwefeltropfen bleiben zwei Jahre flüssig, fließen nach kurzer Belichtung zusammen und kristallisieren.* Ein hohler Glasfaden von  $10 \times 1$  mm wurde mit wässriger Lösung von Ammoniak gefüllt und neben einen anderen ähnlichen Glasfaden auf einen Objektträger gelegt, an welchem sich Schwefeldämpfe bei niedriger Temperatur in vielen kleinen Tröpfchen von 0,01 bis 0,02 mm Durchmesser kondensiert hatten. Der Objektträger hatte das Uhrglas mit dem verdampfenden Schwefel ganz bedeckt, so daß sich nur ein Minimum von schwefliger Säure gebildet hatte. Auf die beiden Glasfäden wurde ein Deckglas von  $18 \times 18$  mm gelegt. Nach einer Stunde waren vor der Öffnung des Glasfadens mit Ammoniak die flüssigen Linsen zu doppeltbrechenden verschieden orientierten Kristallen erstarrt, welche aneinander hängende Schaumkammern von 0,001 mm erfüllten. Die einfach brechenden Flüssigkeitslinsen zeigten gelegentlich drei konzentrische dunkle Ringe, herrührend von der lamellaren Beugung des Lichtes in konzentrischen Schichten verschiedener Lichtbrechung. Die Flüssigkeitslinsen waren von einer niedrigen flüssigen Randschicht umgeben, lösten sich in Schwefelkohlen-

stoff unter Entwicklung von Gasblasen. Nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs blieben Kristalle von  $\alpha$ -Schwefel und einfach brechende Linsen von amorphem Schwefel zurück. Der Glasfaden mit Ammoniak wurde nun entfernt und der Objektträger in einem dunklen Pappkasten vor Staub geschützt aufgehoben.

Nach 2 Jahren lagen im Mittelpunkt eines linsenfreien Hofes statt brauner Dendriten ein oder mehrere aneinander hängende große Kristalle von oktaedrischem  $\alpha$ -Schwefel mit schönen ebenen Kristallflächen, denen man noch ansah, daß sie aus Kugeln oder Blasen an der Spitze oder der Mitte radialer Röhren oder Dendritenäste (wie Figg. 239, *s* oder 240, *r*, Taf. II) entstanden waren. Jede Blase hatte einen Kristall gegeben. In der Nähe der großen Kristalle lagen wenige das Licht stark reflektierende weiße Scheibchen von amorphem  $\gamma$ -Schwefel, in denen einige winzige doppeltbrechende Kristalle eingelagert waren.

Zahlreiche flache Linsen von 0,02 bis 0,04 mm Durchmesser in der Umgebung der linsenfreien Höfe zeigten zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen nicht das dunkle Kreuz der Sphärokristalle, wie flüssige oder erstarrte Gallerte. Die Oberfläche derselben war teils rau und mit kleinen Kugelflächen bedeckt, teils glatt. Die Linsen mit rauher Oberfläche bestanden aus vielen verschieden orientierten Kristallen von  $S_a$ , die in aneinander hängenden Schaumkammern entstanden waren. Die Linsen mit glatter Oberfläche bestanden zum Teil aus einem festen doppeltbrechenden monoklinen Kristall. Sie zeigten in konvergentem Licht zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen farbige Kurven parallel dem Umfang, die bei einzelnen Linsen für bestimmte Lagen gegen den Polarisator von einem dunklen Streifen geschnitten wurden (Fig. 239, *r*, Taf. II).

Ein anderer Teil der Linsen mit glatter Oberfläche war einfach brechend und noch flüssig. Nach kurzer Belichtung durch die vom Mikroskopspiegel reflektierten Strahlen der Auerlampe zeigten mehrere in einer Reihe nebeneinander liegende Linsen plötzlich eine heftige Bewegung, wie bei einer plötzlichen Ausbreitung einer fremden Flüssigkeit an ihrer Oberfläche. Zwei benachbarte Tropfen flossen zu einem größeren Tropfen zusammen und verwandelten sich in eine Masse ver-

schieden orientierter fester doppeltbrechender Kristalle, in eine Linse mit rauher Oberfläche.

§ 198. *Dichere Schwefelschichten auf Glas bis zum Siedepunkt erhitzt, erstarren beim Erkalten mit wellenförmiger Oberfläche. Wirbel.* Hr. Dr. Zickendraht hat im Heidelberger physikalischen Institut oktaedrische Schwefelkristalle in einem Porzellantiegel, der mit einem Uhrglas bedeckt war, geschmolzen und längere Zeit gekocht. Nach langsamem Erkalten zeigte der auf dem Uhrglas kondensierte Dampf eine dünne Schwefelschicht mit mehreren Systemen konzentrischer Ringe oder Furchen.

Wurde der Schwefel längere Zeit in einem Uhrglase gekocht, welches mit einem Objektträger bedeckt war, so kondensierte sich der Schwefeldampf auf diesem zu einem großen zentralen Tropfen, der von kleineren Tröpfchen umgeben war. Beim Erkalten unter dem Polarisationsmikroskop bildeten sich um eine zentrale Stelle Ringe oder kreisförmige Furchen, wobei sich die Flüssigkeit um eine horizontale kreisförmige Wirbellinie als Achse drehte. Jede Umdrehung bildete einen Furchenring. Der Furchenabstand betrug innen 0,3 mm, bei den äußeren zuletzt entstandenen Furchen 0,024 mm (Fig. 245, Taf. III, Photographie).

Die Flüssigkeitstropfen am Rande erstarrten zu kleinen Kugeln, mit mehreren verschieden orientierten Kristallen im Innern, zu Sternen mit radialen Kristallen auf der Oberfläche von flüssigem Schwefel, und zu doppeltbrechenden Schaummassen mit eingeschlossenen Kristallen. Bei Berührung mit Kristallsplintern von  $\alpha$ -Schwefel erstarrten manche Tropfen plötzlich, andere nur teilweise. Die flüssigen Kugeln und Tropfen enthielten also noch unsichtbare Schaumwände, welche die orientierte Kristallisation hinderten.

Bei anderen Präparaten lagen auf den Uhrgläsern viele konzentrische Ringe um zentrale Kugeln oder Ringe  $K$  von 1—1,6 mm Durchmesser, mit unzähligen doppeltbrechenden Kügelchen und Schaumwänden im Innern. Vom Zentrum der Ringe gingen radiale Fasern aus mit 0,03—0,3 mm Abstand. Zuweilen waren die radialen Fasern in eine Reihe Kugeln von 0,03—0,04 mm Durchmesser zerfallen. Mit linear polarisiertem Licht beleuchtet erschien ein Teil der Fasern dunkel



für Fasern normal zur Polarisationssebene, ein Teil dunkel für Fasern parallel der Polarisationssebene. Dieser normale und anormale Dichroismus verschwand aber bald wieder (vgl. unten § 202).

Nach 12 Stunden war die ganze Schwefelschicht fest und undurchsichtig. An der Grenze benachbarter Ringsysteme lagen Furchen in Form von geraden Linien und Kreisbogen, welche unter Winkeln von  $120^\circ$ , seltener unter anderen Winkeln zusammentrafen und die Schwefelschicht in einzelnen Abteilungen oder Kammern mit einem zentralen Kern *K* teilten. Die Abteilungen haben oft die Gestalt eines Sechseckes, Fünfeckes oder Viereckes, ähnlich den von de Heen<sup>1)</sup> und Rud. H. Weber<sup>2)</sup> beschriebenen elektrischen Staubfiguren. Ähnliche durch Furchen getrennte Abteilungen in dünnen Flüssigkeitsschichten von Alkohol und Gummiguttiwasser, welche durch Flüssigkeitswirbel entstanden waren, hat schon 1835 E. H. Weber<sup>3)</sup> beschrieben. Ich habe dieselben durch periodische Ausbreitung von Alkohol mit kleiner Oberflächenspannung an der Oberfläche von Gummiguttiwasser mit größerer Oberflächenspannung erklärt.<sup>4)</sup>

Auch in den dünnen Schichten von flüssigem Schwefel entstehen die Abteilungen mit konzentrischen Ringen durch Wirbel im Innern der heißen klebrigen Flüssigkeit, welche m. E. durch periodisch wiederkehrende Ausbreitungen von wärmerer Flüssigkeit mit kleinerer Oberflächenspannung  $\alpha$  auf der kälteren Flüssigkeitsoberfläche mit größerer Oberflächenspannung erzeugt werden. In § 189 wurde gezeigt, daß die Oberflächenspannung  $\alpha$  des geschmolzenen Schwefels sehr bedeutend von 4,5 bis zu einem Maximum 12 mg/mm zunimmt, wenn die Temperatur vom Siedepunkt bis  $250^\circ$  sinkt.

Von einer zufällig (etwa durch Luftströmungen) heißeren Stelle *K* erfolgt eine Ausbreitung der Flüssigkeit mit kleinerem  $\alpha$  radial nach allen Seiten. Die darunter liegende Schicht klebriger Flüssigkeit wird nach außen mitgerissen. Es ent-

1) P. de Heen, Bull. d. l'inst. d. Phys. de l'université de Liège (2) Prem. fasc. p. 589. 1900.

2) Rud. H. Weber, Ann. d. Phys. 6. p. 96. 1901.

3) E. H. Weber, Pogg. Ann. 94. p. 455, Taf. VII, Figg. 9–12. 1855.

4) G. Quincke, Wied. Ann. 35. p. 601. 1888.

steht eine kreisförmige Furche, umgeben von einem Wirbel mit horizontaler kreisförmiger Rotationsachse, welcher wärmere Flüssigkeit mit kleinerem  $\alpha$  von unten nach oben reißt, nach der kälteren Oberfläche mit größerem  $\alpha$ , und einen kreisförmigen Hügel bildet. Es entsteht eine neue Ausbreitung, ein neuer Wirbel, eine neue Furche und angrenzender Hügel und dies Spiel wiederholt sich viele Male. Bei gleicher Abkühlungsgeschwindigkeit werden die Ausbreitungen um so schwächer, Furche und Hügel um so schmaler, je langsamer  $\alpha$  mit sinkender Temperatur zunimmt, je mehr sich die Temperatur  $250^\circ$  nähert. In der Tat zeigen die später entstandenen Ringe kleinere Breite und kleineren Abstand der Furchen, als die früher entstandenen. Bei Temperaturen unter  $250^\circ$  müßte sich die kältere Flüssigkeit auf der wärmeren Flüssigkeit ausbreiten. Durch die starke Viskosität des flüssigen Schwefels ist dann aber die Beweglichkeit und Wirbelbildung behindert.

Die kleinen schneller abgekühlten Schwefeltropfen am Rande der Glasplatten zeigten die schon in § 196 beschriebenen Erscheinungen.

§ 199. *Schwefel zwischen zwei Glasplatten geschmolzen und abgekühlt.* Läßt man geschmolzenen braunen Schwefel zwischen einem Objektträger und Deckglas unter einem Polarisationsmikroskop abkühlen, so erstarrt er zu Sphärokristallen III. Klasse, aus wenig durchsichtigem gelben Schwefel oder zu positiven oder negativen Sphärokristallen II. Klasse aus durchsichtigerem Schwefel. Beide verwandeln sich nach einiger Zeit in gelben oktaedrischen  $\alpha$ -Schwefel.

An den zwischen Deckglas und Objektträger aus dünnflüssigem gelben Schwefel erstarrten Schwefelschichten beobachtet man zuweilen mit gekreuzten Nicolschen Prismen statt der Sphärokristalle III. Klasse mit aufrechtem dunklen Kreuz ein liegendes dunkles Kreuz mit Armen im Azimut  $\pm 45^\circ$  oder einen dunklen Streifen im Azimut  $\pm 45^\circ$ . Ein Sphärokristall III. Klasse mit liegendem Kreuz war in einem Falle von einem positiven Sphärokristall II. Klasse in Form eines schmalen Ringes umgeben.

An Schwefelschichten, die bei  $120^\circ$  zwischen Deckglas und Objektträger geschmolzen waren, beobachtete ich mit ge-

kreuzten Nicolschen Prismen ellipsenähnliche Ringe, die von einem dunklen Kreuz oder dunklen hyperbelähnlichen Kurven geschnitten wurden, je nachdem die große Ellipsenachse im Azimut  $0^\circ$  oder  $45^\circ$  stand, ähnlich wie bei einer dünnen Platte aus Kalisalpeter.

Kristallisierter oktaedrischer Schwefel auf einem Objektträger bei höherer Temperatur geschmolzen und mit einem warmen Deckglas bedeckt, zeigt unter dem Mikroskop stets Luftblasen oder Hohlräume am Deckglas. Bei langsamer Abkühlung entstehen in der klaren Flüssigkeit zuweilen plötzlich runde Blasen, an deren Oberfläche sich eine dunkelbraune öltartige Flüssigkeit ausscheidet, welche an einer Seite der runden Blase einen Schlauch mit abgerundeten Enden bildet (Fig. 246, *a, b*, Taf. II). Dieser Schlauch wächst an dem der Blase abgewendeten Ende, krümmt sich oder bildet Schraubenwindungen. Zuweilen scheidet sich neben der klaren Blase in der klaren Flüssigkeit der braune Schlauch ab und krümmt sich, während die Blase kleiner wird. Nach kurzer Zeit, etwa 20 Sek., verschwinden die Hohlräume der runden Blase und des Schlauches wieder ganz oder zum größten Teile. Während des Abkühlens scheidet sich also in sehr kurzer Zeit aus der klaren Flüssigkeit eine braune öltartige Flüssigkeit aus, mit Oberflächenspannung an der Grenze mit Luft oder luftleerem Raum und an der Grenze mit der Mutterlauge. Die Viskosität dieser braunen Flüssigkeit nimmt mit sinkender Temperatur sehr schnell zu, da die dünne braune Haut unter dem Einfluß der Oberflächenspannung zuerst eine runde Blase und später, bei wenig niedrigerer Temperatur, einen zylindrischen Schlauch bildet. An der konkaven Seite des gekrümmten oder schraubenförmigen Schlauches war die Oberflächenspannung größer als an der konvexen Seite. Da die Schlauchwand verhältnismäßig dick war, viel dicker als die doppelte Wirkungsweite der Molekularkräfte, so muß der Grund der verschiedenen Oberflächenspannung nicht in der verschiedenen Dicke der Schlauchwand, sondern in der verschiedenen Zusammensetzung der Schlauchwand liegen. Die braune Schlauchwand besteht wahrscheinlich aus einer Lösung oder einem Gemisch von flüssigem  $\delta$ -Schwefel in flüssigem  $\gamma$ -,  $\beta$ - und  $\alpha$ -Schwefel mit verschiedenem Gehalt an amorphem  $\gamma$ -Schwefel an den verschiedenen Stellen.

Übrigens ist die braune Schlauchwand häufig auch nicht homogen und enthält wieder im Innern kleinere Schaumkammern mit Inhalt und Wänden von verschiedenem  $S_7$ -Gehalt.<sup>1)</sup>

Das Gesamtvolumen von Mutterlauge und brauner öartiger Flüssigkeit ist durch die Ausscheidung letzterer kleiner geworden. Es hat sich plötzlich braune Flüssigkeit mit größerem spezifischen Gewicht gebildet, welche eine neue allotrope Modifikation des Schwefels  $S_7$  enthält oder ist.

Ob die Hohlräume der Blasen und Schläuche im Augenblick des Entstehens luftleer sind oder auch kleine Mengen Gas enthalten, das später von Schwefel wieder aufgenommen wird, ist schwer zu entscheiden. Für die letztere Annahme sprechen die kleinen kugelförmigen Blasen, welche fortwährend in ausgekochtem Schwefel 10 Min. lang aufsteigen, wenn dieser in einem Probierrohr langsam abkühlt (vgl. § 192). Spuren schwefliger Säure, welche in geschmolzenem Schwefel löslich ist, sind bei den gegebenen Versuchsbedingungen nicht wahrscheinlich. Auch halte ich es nicht für ausgeschlossen, daß sich aus dem bei hoher Temperatur geschmolzenen flüssigen Schwefel bei der Abkühlung ein allotroper gasförmiger Schwefel abscheidet, der in heißem flüssigen Schwefel ( $S_7 + S_8 + S_6 + S_4$ ) wie ein heterogenes Gas aufgelöst ist. Für diese Auffassung spricht auch die Beobachtung von Malus, der in dem bei 120° im Vakuum geschmolzenen Schwefel und 80 maliger Wiederholung des Versuches stets Gasblasen auftreten sah (§ 187).

Die braune öartige Flüssigkeit scheidet sich häufig in kurzen Zwischenräumen oder periodisch ab, ist scheinbar leichter als die umgebende Flüssigkeit, steigt in dieser auf und bildet braune konzentrische Kreislinien oder radiale Fasern oder Röhren (dem kontrahierten Schlauch der Fig. 246, Taf. II, entsprechend) oder braune Netzwerke.

1) *Ann.* Ähnliche auf dieselbe Weise entstandene Formen oder Schaumkammern, eine runde hohle Blase mit daran hängendem geraden oder gewundenen Hohlzylinder oder Hohlkegel habe ich schon früher beobachtet bei den Niederschlagsmembranen von Ölsäure und Alkalien (Myelinformen), (*Wied. Ann.* 53. p. 612, Taf. VIII, Fig. 23—25. 1894); bei den Niederschlagsmembranen von  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$  (§ 28. *Wied. Ann.* 7. p. 659, Fig. 22, b. 1902); bei dem Gefrieren von salzhaltigem Wasser (§ 176. *Ann. d. Phys.* 18. p. 36, Fig. 223, p. 42, Fig. 227, m. 1905).

Die feinen Kreislinien erscheinen bei den stärksten Vergrößerungen als aneinander hängende braune Schaumwände oder als ein Astwerk verzweigter Röhren von 0,003—0,006 mm Durchmesser mit braunen Wänden, hellerem Inhalt, kugelförmigen Anschwellungen und runden Köpfen oder Schraubenwindungen.

Oft bilden sich radiale Streifen und Fasern um eine runde hohle Blase, welche von den braunen Kreislinien normal geschnitten werden. Bei genügender Dicke der Schwefelschicht zwischen Deckglas und Objektträger sieht man diese radialen Fasern von innen nach außen wachsen. Die Flüssigkeit bildet am äußeren Rande der Fasern ein Netzwerk, welches aufsteigt, sich nach innen aufrollt und als braune Kreislinie liegen bleibt.<sup>2)</sup> Braune radiale Streifen und Kreislinien, welche in gelbliche oder bräunliche Schichten eingelagert sind, bilden gleichsam ein Spinnennetz von 1—3 mm Durchmesser (Fig. 247, a, b, Taf. II). Die Spinnennetze sind ähnlich den Spinnennetzen in Schwefellamellen, welche auf Quecksilber erstarrt sind (§ 191). Wo die radialen Fasern zweier benachbarter Spinnennetze zusammenstoßen, liegen braune Grenzlinien. Die Grenzlinien bilden meist Winkel von  $120^\circ$  miteinander und begrenzen sechseckige Spinnennetze. Jede Grenzlinie scheint von braunen Schaumwänden gebildet, welche aber nicht normal zur Glasfläche stehen und durch Zusammentreffen zweier Wirbel mit horizontalen kreisförmigen Wirbellinien entstanden sind.

Die Spinnennetze oder radialfaserigen Gebilde sind häufig dichroitisch und erscheinen mit linear polarisiertem Licht beleuchtet oder durch ein analysierendes Nicolsches Prisma betrachtet dunkel an den Stellen, wo die radialen Fasern normal zur Polarisationssebene des Polarisators oder Analysators liegen. Bei Drehung um  $90^\circ$  wurden die hellen Fasern undeutlich, gelb oder braun oder verschwinden (vgl. unten § 202).

In anderen Fällen fehlen die braunen konzentrischen Kreislinien. Die nebeneinander liegenden radialen Fasern wachsen nach außen mit halbkugelförmigen Köpfen, ähnlich wie die Eisfasern in Wasser, welches in flüssiger Luft schnell erstarrt.

<sup>2)</sup> Ein ähnliches Netzwerk habe ich bei Einwirkung von  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{AgNO}_3$  mit  $\beta$ -Leim beobachtet (§ 107. Ann. d. Phys. 11. p. 450. 1903).

(vgl. § 177). An den Stellen, wo die Köpfe benachbarter Systeme radialer Fasern zusammenstießen, entstanden braune gerade Linien oder Kreisbogen. Statt der Kreislinien können auch die braunen Radien des Spinnennetzes fehlen, oder die radialen Fasern können sehr dünn sein, 0,001—0,0002 mm Breite haben.

Die erstarrten Schwefelschichten zeigen häufig Sprünge an den Stellen der braunen radialen Streifen oder Kreislinien oder an den Stellen, wo sich sichtbare und unsichtbare Schaumwände brauner öltartiger Flüssigkeit mit Neigungswinkeln von  $90^\circ$ ,  $45^\circ$  u. a. abgeschieden haben. Die öltartige braune Flüssigkeit kontrahiert sich beim Abkühlen und Erstarren anders als die Umgebung.

Die radialen Fasern und braunen Kreislinien begrenzen Schwefelbrocken mit rechten Winkeln. Beim Drehen des Objekttisches zwischen den gekreuzten Nicolschen Prismen erscheinen einzelne Brocken dunkel. Man erkennt dann, daß einzelne Fasern durch mehrere braune Kreislinien hindurchlaufen oder zwischen zwei Kreislinien abgebrochen und die Stücke gegeneinander verschoben sind. Die radialen Fasern sind also früher als die Kreislinien entstanden, ähnlich wie Fasern des Eises normal zur Oberfläche durch mehrere Gletscherkörner hindurchlaufen und also vor den Scheidewänden der Gletscherkörner entstanden sind.

Kristallisierter Schwefel wurde zwischen Deckglas und Objektträger bei niedriger Temperatur geschmolzen und mit der Deckglassseite auf eine dicke kalte Kupferplatte gelegt. In dieser schnell erkalteten dünnen Schwefelschicht lagen neben doppeltbrechenden Kristalllamellen breite Sphärokristalle III. Klasse mit dunklem Kreuz oder federartigen dunklen Bändern oder negative Sphärokristalle II. Klasse. Bei letzteren umgeben 10, 30 oder mehr radiale Fächer oder breite Fasern eine braune Kugel oder braun gesäumte Blase. Jedes Fach enthielt einen anders orientierten Schwefelkristall mit nahezu radialem Hauptschnitt (vgl. unten § 202).

Beim Aufwärmen verwandeln sich diese dünnen durchsichtigen Schwefelschichten, ohne zu einer klaren Flüssigkeit zu schmelzen, in eine undurchsichtige Schicht.

Bei leichtem Erwärmen schurren die zylindrischen und

kegelförmigen Röhren zu kugelförmigen Blasen und aneinander hängenden Schaumwänden mit Neigungswinkeln von  $120^\circ$ ,  $90^\circ$  u. a. zusammen, indem mit steigender Temperatur die Fluidität (und Oberflächenspannung?) der braunen Flüssigkeit und des Inhalts der Schaumkammern zunimmt. Die Schaummassen mit radialen Fasern und unsichtbaren Schaumwänden gehen durch Kontraktion und Platzen der Schaumwände in größere Gletscherkörner über, wie man es bei Eis für Temperaturen nahe bei  $0^\circ$  beobachten kann. Fig. 248, a, Taf. IV [Photographie], zeigt links bei schwacher 10 facher Vergrößerung die ursprüngliche Schwefelschicht mit breiten farbigen Fächern, rechts oben den in Gletscherkörner umgewandelten Schwefel. Fig. 248, b, c, Taf. IV [Photographie], geben diesen umgewandelten Teil bei starker 120 facher Vergrößerung zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen und bei Beleuchtung mit natürlichem Licht. In den Schaumwänden hängen braune Voll- und Hohlkugeln oder Voll- und Hohlinsen, besonders an den Kanten, wo benachbarte Schaumwände zusammenstoßen.

Bei leichtem Erwärmen von kürzerer Dauer löst sich ein Teil der braunen Dendriten und man sieht an der Stelle der braunen Kreislinien und braunen radialen Fasern, welche im durchgehenden Licht klar hervortreten, mit normal reflektiertem Licht glänzende Kreislinien und glänzende radiale Fasern. Zuweilen verschwinden diese glänzenden Stellen nach einigen Tagen.

Nach starkem Erhitzen einer dünnen Schwefelschicht zwischen einer Konvexlinse von 80 cm Radius und einem Deckglas zeigten sich in der erkalteten Schicht braune Dendriten und glänzende Stellen (aus einfach brechender Substanz) im normal reflektierten Licht, hauptsächlich in der Nähe der Ränder der Schwefelschicht an den Stellen, wohin die an der freien Oberfläche des Schwefels gebildete schweflige Säure leicht gelangen konnte. Es scheint also ein Gehalt an  $\text{SO}_2$ , das Auftreten der braunen ölartigen Flüssigkeit, sowie der Dendriten und der stark lichtbrechenden und stark reflektierenden Substanz zu begünstigen.

In den großen Luftblasen einer Schwefelschicht zwischen Deckglas und Objektträger liegen häufig viele linsenförmige



Schwefeltröpfchen, deren Größe kontinuierlich von einer Seite der Luftblase nach der anderen abnimmt. Im Laufe der Zeit, nach Tagen und Monaten, erstarren zuerst die großen, zuletzt die kleinsten Linsen zu oktaedrischen Kristallen von  $\alpha$ -Schwefel. Bei einem Präparat waren in 14 Tagen die größeren Tropfen von 0,035 mm Durchmesser erstarrt, die kleineren von 0,015 bis 0,005 mm Durchmesser noch flüssig.

§ 200. *Vergleichung der in § 193—198 beschriebenen Erscheinungen. Schaummassen mit offenen und geschlossenen Schaumkammern. Quellen und Schrumpfen geschlossener Schaumkammern. Doppeltbrechende Schaumwände.* Je höher man geschmolzenen Schwefel erhitzt und je schneller man ihn abkühlt, um so mehr  $S_\gamma$  enthält die unterkühlte Flüssigkeit, welche im allgemeinen ein Gemisch aller allotropen Modifikationen des Schwefels  $S_\gamma$ ,  $S_\delta$ ,  $S_\beta$ ,  $S_\alpha$  ist. Mit der Zeit verwandeln sich die bei höherer Temperatur stabilen Modifikationen in die bei niedriger Temperatur stabilen Modifikationen, schließlich also alle in  $S_\delta$ , aber um so langsamer, je größer die Oberfläche der unterkühlten Flüssigkeit im Vergleich zu ihrer Masse ist.

Der unterkühlte flüssige Schwefel wird mit der Zeit eine übersättigte Lösung einzelner Schwefelmodifikationen, und diese Zeit wächst, je größer die Oberfläche und je kleiner die Masse ist. Wahrscheinlich wechselt sie auch mit der Natur der Substanzen, welche seine Oberfläche berühren. Aus übersättigten Lösungen einer Schwefelmodifikation lagert sich diese durch Kontakt an schon ausgeschiedene Massen derselben Modifikation an.

Die flachen aus Schwefeldampf auf Glas kondensierten Tropfen oder Linsen sind zuerst  $S_\gamma$ -reiche Flüssigkeit. Dann trennen sich  $S_\gamma$ -reiche Flüssigkeit  $A$  und  $S_\gamma$ -arme Flüssigkeit  $B$  mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze und bilden eine niedrige ringförmige Randschicht aus Flüssigkeit  $A$  um einen höheren Tropfen in der Mitte aus Flüssigkeit  $B$ .

In den aus Schwefeldampf auf Glas kondensierten Flüssigkeitslinsen können statt zwei auch drei Flüssigkeiten  $ABC$  mit verschiedenem Gehalt an  $S_\gamma$ ,  $S_\delta$ ,  $S_\beta$ ,  $S_\alpha$  und Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze entstehen. Die ölarartige klebrige Flüssigkeit  $C$  bildet, wenn sie in dünnen Schichten ausgeschieden

wird, Zylinder, Kegel, Kugelflächen, welche geschlossene, mit Flüssigkeit *A* oder *B* gefüllte Schaumkammern begrenzen. Oder die Röhren aus Flüssigkeit *C* bilden Tannenbäume oder ein System zusammenhängender Röhren oder offene Schaumkammern, durch welche Flüssigkeit *A* oder *B* hindurchströmen kann. Aus offenen und geschlossenen Schaumkammern mit Wänden aus Flüssigkeit *C* bestehen die braunen Dendriten inmitten der linsenfreien Höfe (§ 196).

Die relative Menge und die Zusammensetzung der Flüssigkeiten *ABC* und ihr Gehalt an den verschiedenen Schwefelarten sind nicht konstant, sondern wechseln mit Höhe und Dauer der Erhitzung, Abkühlungsgeschwindigkeit, Dauer des überschmolzenen flüssigen Zustandes, mit der Masse, Oberfläche und Umgebung der Teilchen aus Flüssigkeit *ABC*. Leider gibt es bis jetzt kein Mittel, die kleinen Teilchen der Flüssigkeiten *ABC* voneinander zu trennen und ihren Gehalt von  $S_7, S_8, S_9, S_a$  in jeder einzelnen zu bestimmen.

Schweben viele kleine Tröpfchen von  $S_7$ -reicher Flüssigkeit *A* in der  $S_7$ -armen Flüssigkeit *B*, so hat man eine trübe Lösung, aus der die schwereren Flüssigkeitstropfen *A* zu Boden sinken, zusammenfließen, sich am Glase festsetzen und die das Licht stark reflektierenden weißen Scheiben oder Linsen (Figg. 240, *a, b*; 241, *a, b, c, d, e, f, h*, Taf. II; 244, *a*, Taf. III) bilden, welche in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind. Überschmolzener flüssiger amorpher Schwefel  $S_7$  scheint ein größeres spezifisches Gewicht als der amorphe feste Schwefel zu haben, und beim Erstarren sich auszudehnen, wie Wasser. Dafür spricht auch die konvexe Unterseite der Schwefeltropfen, welche bei hoher Temperatur geschmolzen und auf Quecksilber schnell erstarrt sind (§ 191).

Beim Abkühlen des zu hoher Temperatur erhitzten Schwefels erscheinen zwei Arten braunen Schwefels, von denen die eine in Schwefelkohlenstoff unlöslich, die andere löslich ist.

Aus der ersten in Schwefelkohlenstoff unlöslichen braunen Art bestehen die dunkelbraunen mit Tröpfchen besetzten geraden Linien, Kreisbogen und Kreise (Figg. 240, *e*, 241, *e, f, g, h*, Taf. II). Sie sind erstarrter amorpher Schwefel  $S_7$  und enthalten wahrscheinlich  $SO_2$ , da sie sich am Rande der flüssigen Tropfen von unlöslichem  $S_7$  bilden. Die von Frankenheim

beobachteten schwarzen Körner (§ 187) bestanden wahrscheinlich aus derselben Substanz.

Zu der zweiten in Schwefelkohlenstoff löslichen braunen  $S_8$ -reichen Schwefelart rechne ich die braunen runden Blasen und Hohlzylinder, welche sich in dem bei hoher Temperatur zwischen zwei Glasplatten geschmolzenen Schwefel bei der Abkühlung unter Kontraktion plötzlich abscheiden (Fig. 246, *a, b*, Taf. II); die braunen gewundenen Bänder (Trichiten) mit Tannenbäumen in dem zwischen Glasplatten schnell erkalteten kochenden Schwefel (Fig. 238, *a, b*, Taf. II); die braunen Leisten mit negativer Doppelbrechung (Fig. 239, *b*, Taf. II); die braunen Bänder, welche aus den auf Glas aus Schwefeldampf kondensierten flüssigen Schwefeltropfen herauswachsen (Fig. 239, *g*, Taf. II) und die braunen Dendriten mit 5 bis 6 von einer Kernblase ausgehenden Ästen. Ich habe freilich bis jetzt nur bei diesen letzteren die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff direkt nachweisen können. Diese Dendriten gleichen den Bändern mit Tannenbäumen, deren Seitenäste runde Kuppen haben und normal zum Hauptstamm stehen. Die Dendriten sind steife Gallerte mit offenen und geschlossenen Schaumkammern, deren Wände ganz oder größtenteils aus festem oder sehr klebrigem in Schwefelkohlenstoff löslichen  $S_8$  bestehen. Die Schaumkammern sind mit Flüssigkeit gefüllt, welche alle in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefelmodifikationen enthalten kann. In den offenen Schaumkammern kann die Flüssigkeit bis zur Spitze der Dendritenäste aufsteigen, und hier die tafelförmigen monoklinen Kristalle zweiter Art (aus  $S_8$ ?) bilden. Die höheren allotropen Schwefelmodifikationen gehen im Laufe der Zeit in niedrigere über, die Schaumwände platzen und wandeln sich um, es entstehen geschlossene Schaumkammern, ähnlich den 6 armigen Sternen (Fig. 239, *s*, Taf. II), in welchen die Flüssigkeit schließlich zu verschiedenen orientierten Kristallen von  $S_8$  erstarrt.

Da die in Schwefelkohlenstoff unlöslichen ölartigen Tröpfchen größerer Lichtbrechung, welche an der Oberfläche des flüssigen überschmolzenen Schwefels schwimmen, aus  $S_7$  bestehen und am Rande Zacken und eine feste Haut bilden, so muß man annehmen, daß der überschmolzene  $S_7$  durch Oxydation an der Luft  $SO_2$  bildet und diese  $SO_2$  das Erstarren des flüssigen überschmolzenen Schwefels begünstigt.

Belichtung beschleunigt die Bildung von  $\text{SO}_2$ . Der  $\text{SO}_2$ -haltige Schwefel hat eine kleinere Oberflächenspannung an der Grenze mit Luft, als der  $\text{SO}_2$ -freie und breitet sich auf der  $\text{SO}_2$ -freien Flüssigkeit aus. Diese Bildung und Ausbreitung von  $\text{SO}_2$ -haltigem flüssigen Schwefel kann in kurzen Zwischenräumen oder periodisch erfolgen, die darunter liegende Flüssigkeitsschicht mitreißen oder vom Glase abrollen und nach den  $\text{SO}_2$ -freien Stellen hinführen, ähnlich wie ein Tropfen Alkohol eine dünne Wasserschicht von einer Glasfläche abrollt und nach außen treibt.

Besteht die Flüssigkeitsschicht auf dem Glase aus einer am Glase haftenden klebrigen Flüssigkeit *A* und einer darüber liegenden wenig klebrigen Flüssigkeit *B*, so wird letztere allein durch die Ausbreitung fortgeführt, und es bleiben schließlich nur Tropfen von unlöslichem amorphen  $S_7$  als stark Licht reflektierende weiße Scheibchen zurück. Diese werden allmählich kleiner, indem sie in niedriger stehende Schwefelmodifikationen übergehen und zu den  $S_7$ -ärmeren Schwefeltropfen fortgeführt werden.

Sind zwei Flüssigkeiten *A* und *B* von verschiedener Zusammensetzung durch eine dünne Lamelle aus ölartiger Flüssigkeit *C* voneinander getrennt, so wird ein Teil der Flüssigkeit *A*, welcher in Flüssigkeit *C* löslich ist, nach *B* diffundieren und um so schneller diffundieren, je dünner die Lamelle *C*, und je verschiedener die Zusammensetzung der Flüssigkeiten *A* und *B* ist. Geschlossene Schaumkammern mit Wänden aus Flüssigkeit *C* können quellen oder schrumpfen, je nachdem sie mit Flüssigkeit *B* oder *A* gefüllt sind. Die Versuche zeigen, daß *A*  $S_7$ -reiche, *B*  $S_7$ -arme Flüssigkeit ist, und die Flüssigkeit *C*  $S_8$  enthalten kann. Liegen in einer Linse aus flüssigem Schwefel viele mit Flüssigkeit *B* gefüllte geschlossene Schaumkammern nebeneinander in Flüssigkeit *A*, so quellen die Schaumkammern am äußeren Rande schneller als im Innern.

In dem diffundierten Teile der Flüssigkeit *A* scheinen nach dem Durchgang durch die Schaumwand aus Flüssigkeit *C* durch Berührung mit  $S_7$ -armer Flüssigkeit *B* höherstehende Schwefelmodifikationen in niedriger stehende umgewandelt zu werden.

Die Flüssigkeit *C* der Schaumwände braucht nicht homogen

zu bleiben, sondern kann in ihrem Innern wieder heterogene ölartige Flüssigkeit abscheiden und neue Schaumkammern bilden.

Beim Quellen und Schrumpfen der Schaumkammern werden die Wände aus sehr klebriger Flüssigkeit *C* gedehnt und komprimiert und dabei vorübergehend positiv und negativ doppeltbrechend.

Der Inhalt der Schaumkammern kann sich in feste oktaedrische Kristalle und eine Mutterlauge scheiden, die ein Gemisch mehrerer allotroper Schwefelmodifikationen ist und nach längerer Zeit auch in  $S_2$  übergeht. Ist der flüssige  $S_8$  im Augenblick des Kristallisierens von dem benachbarten alten schon festen  $S_8$ -Kristallen durch eine heterogene ölartige Flüssigkeitshaut oder Fremdschicht getrennt — welche sehr dünn und unsichtbar sein kann —, so können die neuen Kristalle beliebig orientiert sein. Wird die klebrige Fremdschicht *C* oder die Wand der Schaumkammer bei der mit dem Erstarren verbundenen Formänderung durchbrochen, so wird dadurch die Kristallisation des flüssigen Inhalts der Nachbarkammer eingeleitet, der neue Kristall ist ebenso orientiert, wie der alte.

Sehr interessant sind die 6 armigen Sterne (Fig. 239, d, Taf. II), Röhren mit kugelförmigen Anschwellungen und runden Köpfen, welche strahlenförmig eine kleine Kernblase umgeben, radial in der Luft in die Höhe wachsen, und aus einfach brechender Substanz bestehen. Die Schaumkammern, Kernblase und Äste, müssen eine Hülle von sehr klebriger ölartiger Flüssigkeit haben, welche sich dehnt ohne zu brechen, während am Fuße der Äste in einer dünnen unsichtbaren, das Glas bedeckenden Flüssigkeitsschicht neue Flüssigkeit zuströmt und das Volumen der röhrenförmigen Schaumkammer vergrößert. In der Röhrenwand können wieder kleinere Schaumkammern liegen oder ein Gerüst von Schaumwänden aus sehr klebriger oder erstarrter Flüssigkeit.

Da die dünne Lamelle aus ölartiger Flüssigkeit, welche die Äste bekleidet, sich normal an die Oberfläche der Kernblase angesetzt hat, so muß die Kernblase gleichzeitig eine Haut aus erstarrter oder wenigstens sehr klebriger Flüssigkeit gehabt haben. Ist die Hülle der Kernblase starr ge-

blieben, so müssen Risse in der festen Haut der Kernblase der zuströmenden Flüssigkeit den Eintritt in den Fuß der langen Schaumkammer gestatten und wie ein Ventil wirken, das sich nach dem Innern der langen Schaumkammer öffnet. Besteht die Hülle der Kernblase aus einer dünnen Haut ölartiger Flüssigkeit, so würde durch diese Haut ein Bestandteil von  $S_2$ -haltiger Schwefellösung  $A$  in das Innere der langen Schaumkammer diffundieren können. Die flüssige Hülle der Kernblase wird durch die Volumenzunahme im Innern der langen Schaumkammer nach außen gegen die Glasfläche gedrückt, die Kernblase selbst verschwindet und am flüssigen Umfang des Fußes der Schaumkammer dauert der Diffusionsstrom fort. Die Äste werden nicht mehr wachsen, wenn die äußere Hülle erstarrt, vielleicht durch Bildung und Absorption von  $SO_2$ , oder wenn die unsichtbare Flüssigkeitsschicht auf der Glasfläche erschöpft ist. Die ölartige Haut der langen Schaumkammer kann kugelförmige Anschwellungen bilden und der Inhalt zu oktaedrischen Kristallen von  $S_8$  erstarren. Die in § 197 beschriebenen, wie Zweige aneinander hängenden oktaedrischen Schwefelkristalle, von ähnlicher Form wie die braunen Dendriten in § 196, sind auf diese Weise entstanden.

Scheiden sich durch Kontakt mit schon vorhandenen Kristallen oktaedrische Kristalle im Mittelpunkt  $K$  der linsenförmigen Höfe oder Kristalle von  $S_8$  an der Spitze der braunen Dendriten mit offenen Schaumkammern aus, so kann in der unsichtbaren Flüssigkeitsschicht auf der Glasfläche neue Flüssigkeit nachströmen und neue Kristalle bilden. Es ist ähnlich wie bei dem Kriechen einer Salzlösung von einem zentralen Tropfen auf einer Glasfläche zu einem Kreise schon gebildeter Kristalle.<sup>1)</sup>

Statt der Sterne mit wenigen Armen entstehen in dünnen Schichten von überschmolzenem Schwefel Sphärokristalle oder Sterne mit vielen Armen, vielen radialen Schaumkammern, ähnlich wie dicke Schichten Leimlösung auf Quecksilber zu Lamellen mit wenig Falten, dünne Schichten Leimlösung zu Lamellen mit vielen Falten eintrocknen. Die radialen Schaumkammern können quellen oder schrumpfen, ihre Wände aus

<sup>1)</sup> G. Quincke, Wied. Ann. 2. p. 176. 1877.

sehr klebriger Flüssigkeit  $C$  werden dilatiert und vorübergehend doppeltbrechend mit optischer Achse parallel dem Radius. Diese Sphärokristalle können in Schwefelkohlenstoff unlöslich sein, wenn die Schaumwände aus Flüssigkeit  $C$  mit unlöslichem  $S_8$  bedeckt sind, oder daraus bestehen, und der in Schwefelkohlenstoff lösliche Inhalt der Schaumkammer durch die Hülle vor Auflösung geschützt ist.

§ 201. *Entstehung der Sphärokristalle I., II. und III. Klasse.*

Bei der Abkühlung dicker Schwefelschichten hoher Temperatur auf gewöhnliche Temperatur scheidet sich braune öltartige klebrige Flüssigkeit,  $S_8$ -haltige Schwefellösung in Hohlzylindern oder Hohlkugeln aus (Fig. 246,  $a$ ,  $b$ , Taf. II), welche einen luftleeren oder luftverdünnten Raum umschließen, der in kurzer Zeit, etwa in 20 Sek., verschwindet oder kleiner wird. Die klebrige Flüssigkeit wird also radial von außen nach innen gedrückt und vorübergehend negativ doppeltbrechend werden, mit optischer Achse  $\perp$  dem Radius, wenn die braune Flüssigkeit sich verhält wie Glas, Leimgallerte und die Mehrzahl der Stoffe. Geht die Ausscheidung der braunen Flüssigkeit von einer Stelle  $K$  aus, so entstehen viele radiale braune Hohl- und Vollzylinder oder radiale Fasern nebeneinander und es bildet sich ein positiver Sphärokristall II. Klasse mit optischer Achse  $\perp$  der Faserrichtung. Die Fasern sind um so zahlreicher und feiner, je schneller sich die braune öltartige Flüssigkeit ausscheidet und je dünner die Schwefelschicht ist. Die Fasern können noch eben sichtbar oder unsichtbar sein. Der Druck, welcher auf die Außenseite der Fasern vorübergehend in radialer Richtung ausgeübt wird und die Größe der Doppelbrechung sind um so kleiner, und das Abklingen der Doppelbrechung um so langsamer, je dünner die Schwefelschicht, je näher die feste Glaswand und je klebriger die Flüssigkeit in der Nähe der ausgeschiedenen Fasern ist.

Die Ausscheidung der braunen Fasern von öltartiger klebriger Flüssigkeit erfolgt aus der mit  $S_8$  übersättigten Schwefellösung in kurzen Zwischenräumen oder periodisch. Dabei treten in kurzen Zwischenräumen Wirbel mit einem horizontalen Kreise als Wirbellinie oder Rotationsachse auf. Der durch Oberflächenspannung verdickte Kopf der braunen Fasern übt auf die hinter ihm liegenden Teile der klebrigen



Faser bei der Rotation bald eine Zugkraft, bald eine Druckkraft aus und erzeugt dadurch eine vorübergehende negative oder positive Doppelbrechung mit optischer Achse  $\perp$  dem Zylinderradius der Faser.

Bei dem Wachsen der braunen Fasern staut sich die Flüssigkeit vor den Faserköpfen, hindert das Fortschreiten, übt einen Druck auf die wachsenden Fasern in ihrer Längsrichtung aus und erzeugt in der klebrigen Flüssigkeit der Fasern vorübergehend eine negative Doppelbrechung mit optischer Achse parallel der Faserrichtung. Dieser Druck wird besonders stark, wenn die von verschiedenen Kernen  $K$  ausgehenden Fasern aufeinander treffen.

Endlich können bei der Abkühlung durch die verschiedenen Dichtigkeitsänderungen der verschiedenen nebeneinander liegenden Schwefellösungen Spannungen oder Druckkräfte und dadurch vorübergehende positive oder negative Doppelbrechung in den klebrigen Flüssigkeiten auftreten.

Außerdem kann sich klebrige ölartige Flüssigkeit  $C$  in dem überschmolzenen Schwefel (normal zur Oberfläche oder normal zur Oberfläche einer zuerst entstandenen Kernblase) in sehr dünnen Lamellen ausscheiden, welche zu Zylindern oder Kegeln zusammenrollen, zu geschlossenen langgestreckten Schaumkammern oder Fasern, welche mit überschmolzenem Schwefel gefüllt sind, quellen oder schrumpfen, die klebrigen Schaumwände dehnen oder quetschen, und vorübergehend positiv oder negativ doppeltbrechend machen können, mit optischer Achse  $\perp$  der Faserrichtung.

Es entstehen also neben-, über- und hintereinander (massive und hohle) Fasern mit positiver und negativer Doppelbrechung und optischer Achse parallel der Faserrichtung. Je nachdem die Doppelbrechung der ersten oder letzten überwiegt, entsteht ein positiver oder negativer Sphärokristall II. Klasse mit optischer Achse  $\perp$  der Faserrichtung. Sind gleich viel Fasern mit positiver und negativer Doppelbrechung vorhanden, so entsteht ein Sphärokristall III. Klasse mit indifferenter Doppelbrechung, dessen Fasern alle zwischen gekreuzten Nicolischen Prismen im Azimut  $0^\circ$  und  $90^\circ$  dunkel erscheinen, aber die Interferenzfarbe einer gleichzeitig eingeschalteten Kristallplatte teils erhöhen, teils erniedrigen und auslöschen.

Statt von einem Kerne  $K$  kann die Faserbildung von vielen am Rande nebeneinander liegenden Kernen  $K$  nach innen fortschreiten, und statt vieler radialer Fasern können viele parallele Fasern neben- und übereinander entstehen oder eine Schwefelschicht mit positiver oder negativer Doppelbrechung und optischer Achse normal zum Rande oder mit indifferenter Doppelbrechung.

Beim Quellen oder Schrumpfen von linsenförmiger flüssiger Schwefelgallerte oder Schaummassen mit geschlossenen langgestreckten nebeneinander liegenden Schaumkammern und Wänden aus sehr klebriger Flüssigkeit  $C$  werden diese Wände vorübergehend gedehnt oder gequetscht, vorübergehend positiv oder negativ doppelbrechend werden mit optischer Achse  $\perp$  dem Linsenradius und dadurch ebenfalls einen positiven oder negativen Sphärokristall II. Klasse bilden. Wie bei Leimgallerte muß die Geschwindigkeit des Quellens oder Schrumpfens die Größe der gleichzeitig an verschiedenen Stellen der Gallerte auftretenden vorübergehenden positiven und negativen Doppelbrechung bestimmen (vgl. § 169, Ann. d. Phys. 15. p. 46 ff. 1904).

Je nachdem der Schwefel vor seiner Abkühlung zu hoher oder niedriger Temperatur erhitzt war und schnell oder langsam abgekühlt wurde, haben die Flüssigkeit  $C$  der Wände und die Flüssigkeit  $B$  im Innern der Schaumkammern verschiedene Zusammensetzung und enthalten im allgemeinen alle vier allotropen Schwefelmodifikationen, aber einzelne in überwiegender, andere in sehr geringer Menge. So wird nach hoher Erhitzung die Flüssigkeit  $C$  viel  $S_8$  und  $S_7$  und die Flüssigkeit  $B$  viel  $S_8$  und  $S_6$ , nach geringer Erhitzung die Flüssigkeit  $C$  wenig  $S_8$  und  $S_7$ , die Flüssigkeit  $B$  viel  $S_6$  enthalten.

Der  $S_6$ -reiche Inhalt dieser Schaumkammern kann oktaedrische Kristalle in flüssiger Mutterlauge bilden. Bei ähnlicher Gestalt können diese kleinen festen Kristalle der verschiedenen nebeneinander liegenden Schaumkammern an der Innenseite der ölartigen Schaumwand anhängen, darauf fortswimmen und in ähnlicher Lage haften bleiben, so daß sie in den verschiedenen Schaumkammern ähnlich zum Linsenradius orientiert sind. An diese kleinen Kristalle lagert sich



später neue Kristallmasse in orientierter Lage an und schließlich liegt in jeder Schaumkammer ein größerer Kristall mit Hauptschnitt  $\perp$  dem Linsenradius (Fig. 239, *h, i, m*, Taf. II). Es ist ein Sphärokristall I. Klasse entstanden. Es ist ähnlich wie bei der Bildung des See-eises, wo ein Schneestern auf die Oberfläche des überkalteten Wassers fällt und durch Kontakt die Ausbildung gleich orientierter Eiskristalle einleitet mit optischer Achse normal zur Wasseroberfläche (§ 181, Ann. d. Phys. 18. p. 55. 1905).

Enthalten die Schaumkammern bei höherer Temperatur  $S_p$ -reiche Schwefellösung, so werden in ähnlicher Weise die zuerst ausgeschiedenen kleinen prismatischen Kristalle von  $S_p$  an den ölartigen Schaumwänden fortschwimmen, in den nebeneinander liegenden radialen Schaumkammern sich in ähnlicher Lage zum Linsenradius festsetzen und die zum Linsenradius ähnlich orientierte Kristallisation einleiten. Es entsteht ein Sphärokristall I. Klasse mit prismatischen Schwefelkristallen.

§ 202. *Dichroitische Schwefelschichten. Polarisierende Fasergitter mit normaler und anormaler Absorption.* W. Salomon<sup>1)</sup> und R. Brauns<sup>2)</sup> haben Pleochroismus und Dichroismus an den aus überschmolzenem flüssigen Schwefel gebildeten Kristalltäfeln beobachtet. Letzterer fand auch den konzentrisch schaligen Schwefel in dickeren Schichten dichroitisch; farblos, wenn die Schwingungsrichtung des Polarisators der radialen Richtung parallel geht, gelbbraun senkrecht dazu.

Ich habe überschmolzene Schwefelschichten mit feinen Fasern bei Beleuchtung mit linear polarisiertem Lichte (ohne Analysator) dunkel gesehen mit Fasern  $\perp$  oder  $\parallel$  der Polarisationsebene. Sie erschienen hell bei Drehung um  $90^\circ$ . Die Erscheinungen blieben dieselben, wenn das polarisierende Nicolische Prisma statt vor die Schwefelschicht, zwischen Schwefelschicht und Auge gebracht wurde.

Die feinen radialen Fasern eines dichroitischen Sphärokristalles III. Klasse oder die feinen parallelen Fasern am Rande einer dünnen Schwefelschicht zwischen Deckglas und Objektträger bilden neben- und übereinander liegende Beugungs-

1) W. Salomon, Zeitschr. f. Krist. 30. p. 606. 1899.

2) R. Brauns, N. Jahrb. f. Min. 13. p. 61, 69. 1900.

gitter mit durchsichtigen Stäben von verschiedener Dicke und verschiedenem Abstand. Nahe derselben Stelle einer Schwefelschicht wird man von einer bestimmten mittleren Dicke, ähnlicher Beschaffenheit und mittlerem Abstand der Fasern oder Gitterstäbe sprechen können. Die Fasern können sehr dünn und selbst bei stärkster Vergrößerung unsichtbar sein. Diese Fasergitter können unter gewissen Bedingungen durchgehendes Licht,  $\perp$  oder  $\neq$  zur Faserrichtung polarisiert, schwächen oder absorbieren. Ich werde dies entgegengesetzte Verhalten der Kürze wegen *normale oder anormale Absorption des polarisierten Lichtes* nennen, ohne dadurch zu entscheiden, ob es sich um eine wirkliche Absorption des Lichtes handelt.

Die Absorption kann für verschiedene Farben verschieden stark sein. Ein Fasergitter in einer dünnen Schwefelschicht kann ähnliche Erscheinungen zeigen wie eine Turmalinplatte oder andere dichroitische Kristalle, und kann wie eine Turmalinplatte als Polarisator für linear polarisiertes Licht dienen.

*Gitter mit normaler oder anormaler Absorption oder polarisierende Gitter mit normaler oder anormaler Polarisation* erscheinen dunkel für Fasern  $\perp$  oder  $\neq$  der Polarisationssebene des beleuchtenden Lichtes.

Die Schwefelschichten konnten bei  $120^\circ$ ,  $160^\circ$  oder höheren Temperaturen bis  $448^\circ$  geschmolzen, langsam oder schnell abgekühlt sein, indem man das Deckglas über dem geschmolzenen Schwefel mit einer auf  $0^\circ$  abgekühlten Kupferplatte in Berührung brachte. Die Absorption des Lichtes durch die radialen Gitter war um so vollkommener, je dicker die Schwefelschicht war. Sie war auch wahrzunehmen, wenn die dünnen Fasern von 0,0005 bis 0,0002 mm Dicke teilweise schon in kleine runde Kugeln oder Blasen zerfallen waren. Rotes und blaues Licht wurde häufig in ähnlicher Weise von dem Fasergitter absorbiert; um so mehr, je feiner die Fasern waren. Gelegentlich war die Absorption für Blau stärker als für Rot. An einzelnen Stellen war normale Absorption im durchgehenden und im senkrecht reflektierten Licht wahrzunehmen, an anderen Schichten nur im durchgehenden Licht. Zuweilen blieben die Schwefelschichten monate- oder jahrelang dichroitisch. In anderen Fällen hatten sie schon nach wenigen Tagen diese Eigenschaft verloren und waren in  $\alpha$ -Schwefel übergegangen.

Die aus kochendem Schwefel zwischen zwei Spiegelglasstreifen schnell abgekühlte dünne Schicht zeigte Spinnennetze mit braunen Kreislinien und feinen radialen Fasern von 0,001 mm Breite (§ 195). Die Fasern zeigten normale Absorption des polarisierten Lichtes. An anderen Stellen sah ich Fasern von 0,02 mm Dicke mit anormaler Absorption. Bei stärkster Vergrößerung konnte ich dann gelegentlich ein zweites feineres Fasernsystem normal zu den gröberen Fasern erkennen.

In Fig. 249, *a*, *b*, Taf. V [Photographie] sind Sphärökristalle in 75 facher Vergrößerung mit radialen Fasern und normaler Absorption des polarisierten Lichtes in einer Schwefelschicht von 0,06 mm Dicke abgebildet für zwei zueinander senkrechte Lagen des Polarisators, dessen Polarisationssebene durch den Strich mit zwei Punkten bezeichnet ist. Die radialen Fasern hatten eine Dicke von 0,0005 mm oder waren unsichtbar. In der flüssigen braunen Schwefelschicht hatte sich bei der Abkühlung plötzlich ein Loch, eine kleine runde Blase mit dunkelbrauner Oberfläche (analog der Fig. 246, Taf. II ohne den zylindrischen Ansatz) gebildet, die nach kurzer Zeit wieder verschwand.

Die Figg. 250, *a—d*, Taf. V [Photographie] zeigen Fasern mit normaler und anormaler Absorption nebeneinander. In einer bei 163° geschmolzenen Schwefelschicht von 0,1 mm Dicke liegt ein Sphärökristall III. Klasse mit braunen Kreislinien und vielen radialen Fasern von 0,001 mm Dicke, die an einzelnen Stellen gewunden oder in viele nebeneinander liegende Kugeln zerfallen sind. Die braunen Kreislinien bestehen aus Schaumkammern mit hellem Inhalt und braunen Wänden, schief gegen die Glasfläche geneigt. Zwischen den Ringen erkennt man mit normal reflektiertem Licht glänzende Stellen. Neben dem Sphärökristall liegen zwei durch einen schmalen Streifen getrennte Dreiecke mit Fasern von 0,0003 mm Dicke und 0,001 mm Abstand, senkrecht zu den äußeren Dreiecksseiten. Die Fasern des Sphärökristalles und der beiden Dreiecke zeigen indifferente Doppelbrechung mit optischer Achse  $\perp$  der Faserrichtung, und bei Beleuchtung mit linear polarisiertem Lichte normale Absorption (Fig. 250, *a—c*, Taf. V). Die Fasern erscheinen dunkel senkrecht zu

der durch einen Strich mit zwei Punkten bezeichneten Polarisationssebene.

Dagegen erkennt man in dem schmalen Streifen zwischen den Dreiecken Fasern von 0,004 mm Dicke mit anormaler Absorption.

Der Sphärokristall zeigt zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen ein aufrechtes dunkles Kreuz (Fig. 250, *d*, Taf. V), welches in der Mitte und am Rande des Sphärokristalles III. Klasse gleich dunkel erscheint. Während also die gewöhnliche Doppelbrechung in der Mitte und am Rande gleich groß ist, ist die Absorption des polarisierten Lichtes sehr verschieden.

In der Fig. 249, *a* u. *b*, Taf. V ist die Absorption des polarisierten Lichtes durch die radialen Fasern am größten in der Mitte des Sphärokristalles und wird nach außen, wo die Fasern weiter auseinander stehen, schwächer. In Fig. 250, *b* u. *c*, Taf. V geht die normale Absorption des polarisierten Lichtes in dem runden Sphärokristall bis zur Mitte der Kreisfläche, oder ist nicht mehr wahrzunehmen, wenn der Abstand der radialen Fasern einen bestimmten Wert überschreitet. Dieselbe Erscheinung habe ich bei parallelen Fasern, am Rande von Schwefelschichten beobachtet (vgl. unten p. 695).

Eine Schwefelschicht mit normaler Absorption kann sich in kürzerer oder längerer Zeit in eine solche mit anormaler Absorption verwandeln.

Kristalle von  $S_a$  wurden in einem Luftbad bei wenig höherer Temperatur als  $110^\circ$  zwischen Deckglas und Objektträger geschmolzen. In der dünnen abgekühlten Schwefelschicht begrenzten braune konzentrische Kreislinien Ringe von 0,025 bis 0,05 mm Breite, in welchen sehr feine radiale Fasern von 0,0001 mm Dicke lagen, die teilweise schon in Kugeln zerfallen schienen. Bei Beleuchtung mit weißem oder rotem polarisiertem Licht erschienen die Ringe dunkelbraun für Fasern senkrecht zur Polarisationssebene, und hell für Fasern parallel der Polarisationssebene. Nach einigen Stunden veränderten sich die Ringe. Die normale Absorption ging in anormale über. Der umgewandelte Teil eines Ringes erschien dunkel, wenn die radialen Fasern parallel der Polarisationssebene lagen. Die daneben liegenden unveränderten Teile des Ringes erschienen gleichzeitig hell. Die scharfe Grenze zwischen dem

unveränderten und veränderten Teile war ein Kreisbogen und rückte in den verschiedenen Ringen verschieden schnell fort; in den äußeren Ringen langsamer als in den inneren Ringen, 0,12 bis 0,15 mm in der Stunde (Fig. 250, Taf. II). Die anormale Absorption war noch 24 Stunden nach dem Erkalten des Schwefels wahrzunehmen. In den umgewandelten Stellen konnte ich mit den stärksten Vergrößerungen keine neu gebildeten Fasern parallel den Kreislinien erkennen. Die kreisbogenförmige Grenze zwischen veränderter und unveränderter Schwefelschicht deutet auf einen flüssigen Zustand beider.

Nach 2 Jahren zeigte dieselbe Schwefelschicht an einer anderen Stelle normale Absorption des polarisierten Lichtes. Ebenso nach Umschmelzen bei hoher Temperatur am Rande des Deckglases für eine Stelle mit Fasern von 0,0003 mm Dicke und 0,0024 mm Abstand, normal zum Rande. Ein Teil der Fasern war schon in kleine nebeneinander liegende Kugeln zerfallen. Zwei parallele Streifen *a* und *c*, *a* am Rande und *c* im Innern, waren dunkelbraun oder hell für weißes Licht  $\perp$  oder  $\parallel$  zum Rande polarisiert. Der helle Streifen *b* zwischen den dunklen Streifen *a* und *c* erschien durch ein rotes Glas gesehen breiter als durch ein blaues Glas. Nach 2 Tagen waren die Streifen *a* und *c* dunkelbraun für Licht  $\perp$  zum Rande, hell für Licht  $\parallel$  dem Rande polarisiert, und der helle Streifen *b* zwischen den dunklen Streifen *a* und *c* erschien wieder durch ein rotes Glas gesehen breiter als durch ein blaues Glas. Bei scheinbar ungeänderten Fasern war also wieder der normale Dichroismus in anormalen übergegangen.

Mit dem Mikroskop lassen sich Dicke und Abstand der Fasern nicht genügend genau messen. Da aber am Rande die Fasern stets dünner sind und näher aneinander stehen als im Innern (§§ 192 und 193), so ist das durch ein Gitter von parallelen Schwefelfasern hindurchgegangene Licht für bestimmte Faserdicken geschwächt oder absorbiert, welche mit der Wellenlänge wechseln. Für andere Faserdicken fehlt die Absorption. Aber für dieselbe Faserdicke und Wellenlänge werden bald die Ätherschwingungen parallel, bald die Ätherschwingungen senkrecht zu den Fasern absorbiert.

An anderen dünnen Schwefelschichten zwischen Deckglas und Objektträger habe ich ebenfalls an Fasern von 0,0015



bis 0,0003 mm Breite senkrecht zum Deckglasrand normale Absorption des polarisierten Lichtes gesehen auf einer Strecke von 0,18 mm Länge neben dem Rande. In größerer Entfernung vom Rande wurde die Absorption schwächer, fehlte dann ganz auf einer Strecke *b* und trat erst auf einer kurzen Strecke *c*, etwa 0,3 mm vom Rande entfernt, wieder auf. Die Fasern am Rande bei *a* zeigten auch im reflektierten Licht normale Absorption des polarisierten Lichtes.

Dünne Schwefelplatten mit unsichtbaren Fasern sind häufig in einer Lage weiß, nach Drehung um  $90^\circ$  gelb, indem für letztere Lage der blaue Teil des Spektrums absorbiert wird.

Oft sind nur viele parallele Stellen der Schwefelschicht dichroitisch. Auf hellem Grunde liegen viele parallele feine scharfe schwarze Linien oder breitere dunkle Leisten (bis 0,007 mm Breite und 0,021 mm Abstand) nebeneinander im Azimut  $90^\circ$ , senkrecht zur Polarisationssebene des Polarizers und werden hell oder verschwinden bei Drehung um  $90^\circ$ . Die dunklen Leisten zeigen mit den stärksten Vergrößerungen braune Schaumwände oder nebeneinander liegende Halbkugeln in einer Ebene normal zur Glaswand. Die Halbkugeln haben einen helleren Kern, der von einer braunen Hülle umgeben ist. Die Schaumstruktur und die braune Färbung werden unsichtbar bei Drehung um  $90^\circ$ . Zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen erscheint eine solche Schwefelplatte dunkel für Leisten im Azimut  $0^\circ$  oder  $90^\circ$ , hell im Azimut  $45^\circ$ . Ein gleichzeitig eingeschalteter Babinet'scher Kompensator zeigte keine Interferenzstreifen, wie bei einem Sphärokristall III. Klasse. Zwei Tage nach dem Erkalten der Schwefelschicht war die braune Färbung der Leisten im Azimut  $90^\circ$  schwächer. Wurde das Mikroskop auf den höchsten Kamm der Leiste eingestellt, so erschienen — wohl infolge lamellarer Beugung — 4 bis 6 parallele feine Interferenzstreifen von 0,0006 mm Abstand für rotes und weißes Licht, die parallel dem Kamm lagen, bei blauem Licht fehlten und bei Drehung um  $90^\circ$  verschwanden. Nach drei Tagen waren die braune Färbung und die feinen Interferenzstreifen nicht mehr wahrzunehmen, der Dichroismus ganz verschwunden.

§ 203. *Fasergitter aus schwefelkohlenstoffhaltigem Schwefel.*  
Eine geringe Menge Schwefelkohlenstoff in dem geschmolzenen

Schwefel läßt die Absorption des polarisierten Lichtes durch Fasergitter besonders deutlich hervortreten.

Ein klarer Schwefelkristall wurde auf einem Objektträger geschmolzen, mit einer Kapillarpipette ein Tröpfchen Schwefelkohlenstoff zugesetzt und stark erhitzt. Der Schwefel blähte sich auf und schmolz zu einer braunen Flüssigkeit. Mit einem Deckglas bedeckt, erhitzt und erkaltet gab es eine Schwefelschicht von 0,05 mm Dicke mit unzähligen Linsen von 0,004 bis 0,016 mm Durchmesser. Ein Sphärokristall III. Klasse mit feinen Fasern von 0,0005 mm Dicke und 0,0025 mm Abstand zeigte sehr starke normale Absorption des polarisierten Lichtes. Nach 20 Monaten zeigten einzelne Stellen desselben Sphärokristalles anormale Absorption des polarisierten Lichtes für röhrenförmige Fasern von 0,001 mm Breite mit braunen Wänden von 0,0002 mm Dicke und hellem Inhalt, und zwar in ähnlicher Weise für Weiß, Rot und Blau. Einzelne nebeneinander liegende Röhren zeigten mehrere Anschwellungen. Dabei war es noch ein Sphärokristall III. Klasse, dessen Fasern zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen im Azimut  $0^\circ$  und  $90^\circ$  dunkel, im Azimut  $45^\circ$  hell erschienen, und die Interferenzstreifen eines gleichzeitig eingeschalteten Babinetischen Kompensators auslöschten.

Auch an anderen Stellen derselben Schwefelplatte lagen Fasern mit anormaler Absorption.

§ 204. *Vergleichung dichroitischer Kristalle und polarisierender Gitter. Ursache der normalen und anormalen Absorption.* Die Absorption des polarisierten Lichtes durch die Fasern einer Schwefelschicht ist verschieden von der Absorption des polarisierten Lichtes durch dichroitische Kristalle oder dilatierte farbige Körper, dagegen ähnlich der Schwächung oder Absorption des polarisierten Lichtes beim Durchgang durch enge Spalten oder Gitter.

Wäre die Ursache der dichroitischen Eigenschaften einer überschmolzenen Schwefelschicht in der Doppelbrechung oder Dilatation des sehr klebrigen flüssigen braunen Schwefels zu suchen, so müßte für positive und negative Dilatation  $\neq$  der Faserrichtung entgegengesetzte Absorption auftreten für dieselbe Farbe. Dagegen zeigt der Versuch dieselbe normale Absorption in allen radialen Fasern eines Sphärokristalles III. Klasse,

welche mit positiver und negativer Doppelbrechung nebeneinander liegen. Und die normale Absorption hört bei einem bestimmten Faserabstand auf, während die Doppelbrechung bestehen bleibt.

Wir kennen schon lange Tatsachen, welche ganz analog den Erscheinungen bei Fasergittern in überschmolzenen Schwefelschichten sind, und bisher ebenfalls keine ausreichende Erklärung gefunden haben.

Fizeau<sup>1)</sup> fand (wenn ich die in dieser Mitteilung benutzte Bezeichnung beibehalte), normale Absorption beim Durchgang des polarisierten Lichtes durch feine Spalten in dünnen Silberschichten, anormale Absorption beim Durchgang durch breitere Spalten.

H. Ambronn<sup>2)</sup> bestätigte die Beobachtungen von Fizeau. Viele enge Spalten ließen bei Parallelstellung der Polarisations-ebene Rot, Gelb, Grün, bei Senkrechtstellung Grün, Blau, Violett durch.

Ich selbst<sup>3)</sup> beobachtete bei dem Durchgang von polarisiertem Licht durch ein Gitter normale Absorption für einen Teil des Spektrums, anormale für den anderen. Sinn und Größe der Absorption wechselten, außer mit der Farbe, mit Form, Abstand und Material der leitenden oder isolierenden, undurchsichtigen oder durchsichtigen Gitterstäbe.

Bei ähnlichen Versuchen mit feinen Drahtgittern erhielten H. du Bois<sup>4)</sup> anormale Absorption im Gebiet des sichtbaren Spektrums, H. du Bois und H. Rubens<sup>5)</sup> normale Absorption für sehr lange ultrarote Wellen, anormale für kürzere Wellen.

F. Braun<sup>6)</sup> hat durch elektrische Zerstäubung von Silber- und Platindrähten dünne Metallschichten mit Gitterstruktur hergestellt, welche normale Absorption des polarisierten Lichtes zeigten.

1) H. L. Fizeau, Pogg. Ann. 116. p. 430. 1862.

2) H. Ambronn, Wied. Ann. 48. p. 722. 1893.

3) G. Quincke, Göttinger Nachr. 1873. p. 4; Pogg. Ann. 149. p. 294. 1873.

4) H. E. J. G. du Bois, Wied. Ann. 46. p. 549. 1892.

5) H. du Bois u. H. Rubens, Berliner Sitzungsber. 1893. p. 1139.

6) F. Braun, Ann. d. Phys. 16. p. 1. 1905.

Nachdem Hertz <sup>7)</sup> 1888 gezeigt hatte, daß Gitter aus Metalldrähten senkrecht auffallende, den Drähten parallele elektrische Schwingungen reflektieren und dazu senkrechte elektrische Schwingungen durchlassen, haben H. du Bois, Rubens und Braun mit den eben erwähnten Versuchen im Anschluß an die elektromagnetische Lichttheorie auch für Lichtwellen ein ähnliches Verhalten nachzuweisen gesucht.

Meines Erachtens ist dieser Nachweis nicht erbracht, da je nach der Lichtwellenlänge bald die Schwingungen  $\perp$ , bald die Schwingungen  $\parallel$  den Gitterstäben mit größerer Intensität durchgelassen werden, wie ich schon 15 Jahre vor den Hertz'schen Untersuchungen gefunden hatte.

Man könnte übrigens erwarten, daß Gitter aus isolierenden Stäben elektrische Schwingungen  $\perp$  und  $\parallel$  den Stäben in ähnlicher Weise durchlassen und reflektieren, wie Gitter aus Metalldrähten. Aber meine Versuche von 1873 haben für beide Arten von Gittern mit leitenden und isolierenden Stäben, bald anormale, bald normale Absorption ergeben.

Nach den Versuchen mit den elektrischen Staubfiguren auf Schwefel (§ 194) können die Oberfläche und der Inhalt oder die Umgebung der Fasern in der Schwefelschicht verschiedene elektrische Leitfähigkeit und verschiedene Dielektrizitätskonstante haben. Faßt man das polarisierte Licht als elektrische Schwingungen auf, senkrecht zum Lichtstrahl und senkrecht zur Polarisationssebene, so würden in der Nähe der Grenze zwischen braunem und gelbem Schwefel mit verschiedener Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante die elektrischen Schwingungen parallel den Fasern elektrische Verschiebungsströme erregen und dadurch gedämpft, geschwächt oder absorbiert werden. Dies würde die normale Absorption des polarisierten Lichtes durch die Schwefelfasergitter erklären.

Aber häufig beobachtet man auch anormale Absorption, für welche die eben gegebene Erklärung versagt. Oder man müßte annehmen, daß die alten Fasern plötzlich oder allmählich in neue, dazu senkrechte Fasern umgewandelt werden. Eine solche Umwandlung habe ich aber niemals wahrgenommen.

7) H. Hertz, Berliner Sitzungsber. 1888. p. 1305.

Die Erklärung der Absorption des polarisierten Lichtes durch elektrische Verschiebungsströme ist also zu verwerfen.

Bei den Fasergittern in einer überschmolzenen Schwefelschicht wechseln (ähnlich wie bei den gewöhnlichen Beugungsgittern) Sinn und Größe der Absorption des polarisierten Lichtes mit Form, Abstand und Zusammensetzung der Fasern aus klebriger Flüssigkeit mit verschiedenem Gehalt an  $S_a$ ,  $S_p$ ,  $S_d$ ,  $S_v$ . Bei denselben Fasern kann die Absorption für verschiedene Farben verschieden sein.

Nach meiner Ansicht geht die normale Absorption in anormale über oder verschwindet, wenn die Fasern in einzelne nebeneinander liegende Blasen zerfallen oder wenn die öltartigen unsichtbaren Hüllen einzelner Fasern platzen, Inhalt und Wände benachbarter Schaumkammern zusammenfließen und Fasern von größerer Dicke und anderem Abstand entstehen. Dicke der Fasern und der öltartigen Haut an ihrer Oberfläche sind von der Ordnung der Lichtwellen, oder noch viel kleiner, unsichtbar und unmeßbar. Schwingungen  $\perp$  der Faserrichtung oder  $\perp$  zur Faserrichtung werden absorbiert, wenn die Fasern oder die dünne Haut an ihrer Oberfläche durch Resonanz zum Mitschwingen gebracht werden, wenn die longitudinalen oder transversalen Eigenschwingungen der öltartigen Haut oder der Fasern synchron mit den auffallenden Lichtschwingungen sind. Der Zerfall der Fasern in einzelnen Blasen und das Zusammenfließen benachbarter Schaumkammern kann durch diese Resonanz beschleunigt oder eingeleitet werden.

Welchen Einfluß ein geringer Gehalt des Schwefels an schwefliger Säure, Schwefelsäure oder anderen Fremdstoffen (Schwefelkohlenstoff) auf die normale und anormale Absorption des polarisierten Lichtes oder die dichroitischen Eigenschaften haben, müssen weitere Untersuchungen lehren.

§ 205. *Die sogenannte Kristallisationsgeschwindigkeit (K.G.) des flüssigen Schwefels.* Die öltartige Flüssigkeit, welche sich nach den vorstehend beschriebenen Versuchen in dem geschmolzenen Schwefel bei schnellem und langsamem Abkühlen ausscheidet und geschlossene Schaumkammern mit aneinander hängenden Schaumwänden bildet, beeinflußt nun die Geschwindigkeit, mit welcher die Kristallbildung in dem flüssigen Schwefel fortschreitet. Durch Impfung oder Berührung mit einem Kristall-

splitter wird in dem flüssigen überschmolzenen Inhalt einer Schaumkammer die Kristallbildung eingeleitet. Der Inhalt der Schaumkammer verwandelt sich in einen einzigen Kristall, der von der Flüssigkeit der Nachbarkammer durch die beiden gemeinsame öltartige Schaumwand getrennt ist. Wird die trennende Schaumwand von dem Kristall durchbohrt und die überschmolzene Flüssigkeit der Nachbarkammer berührt, so entsteht in dieser ein neuer gleich orientierter Kristall, wie ich dies bei der Kristallisation getrennter Blasen von wässriger Kupfersulfatlösung in Alkohol ausführlich (§ 49, Ann. d. Phys. 9. p. 14. 1902) beschrieben habe. Die Kristallbildung in der Nachbarkammer erfolgt um so schneller, je leichter jede öltartige Schaumwand durchbohrt wird, je dünner und leichtflüssiger jede einzelne Schaumwand ist. Je größer die Schaumkammern sind, je weniger Schaumwände ähnlicher Art vorhanden sind, um so schneller muß die Kristallbildung in der flüssigen Masse fortschreiten.

Die aus den einzelnen Schaumkammern entstehenden Kristalle können sich durch die mit der Kristallisation verbundene Gestaltsänderung der Schaumkammer drehen und gegeneinander verschieben. Dann erscheinen die einzelnen Kristalle nicht mehr gleich orientiert.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit (K.G.) wird gern in dünnen Glasfäden von 1—2 mm Durchmesser gemessen, in welchen die öltartige Flüssigkeit Querwände normal zur Röhrenwand bildet.

Je größer die Gestaltsänderung des Inhaltes einer Schaumkammer bei der Kristallisation ist, um so leichter wird die Scheidewand durchbohrt, um so größer ist die K.G. Für dieselbe überschmolzene Schwefelflüssigkeit wechselt also die K.G. mit dem Kristallsystem des impfenden Kristalles, wie Malus gefunden hat.

Da die Kristallisationsgeschwindigkeit nach den Versuchen von Gernez und Malus von der Vorgeschichte des überschmolzenen Schwefels abhängt (vgl. § 187), und schon durch kleine Spuren von  $\text{SO}_2$  bedeutend verzögert wird, so hat man anzunehmen, daß Menge oder Klebrigkeit der öltartigen Schaumwände im überschmolzenen Schwefel durch kleine Spuren  $\text{SO}_2$  bedeutend vergrößert werden. In der Tat habe ich ebenfalls

eine reichlichere Bildung von öartiger Flüssigkeit in überschmolzenem Schwefel an den Stellen beobachtet, an welchen sich unter dem Einfluß der atmosphärischen Luft  $\text{SO}_2$  bilden konnte.

Vermutlich speichern öartige Wände von  $\gamma$ -Schwefel  $\text{SO}_2$  auf und werden dadurch weniger löslich in dem flüssigen Inhalt der Schaumkammern oder sehr klebrig. Die Wirkung ist ähnlich, wie bei den öartigen Schaumwänden von Leimtannat, welche aus Wasser mit sehr geringen Mengen (Milliontel) Methylenblau den Farbstoff speichern und dadurch schwer beweglich oder fest werden (§§ 98 und 104. Ann. d. Phys. 11. p. 64 u. 87. 1903).

Ich glaube, daß auch bei anderen unterkühlten Flüssigkeiten Fremdstoffe öartige, zum Teil unsichtbare Schaumwände bilden, welche in ähnlicher Weise, wie die öartigen Schaumwände aus allotropem Schwefel bei den Versuchen von Gernez und Malus mit unterkühltem flüssigen Schwefel, die Kristallisationsgeschwindigkeit bestimmen, bzw. modifizieren. Nach G. Tammann<sup>1)</sup> wird durch Zusatz von Fremdstoffen die K.G. bedeutend verkleinert, m. E. weil die Anzahl und Dicke der öartigen Scheidewände dadurch vermehrt wird. Daß in jedem Kristall, auch dem klarsten, unsichtbare Schaumwände von Fremdstoffen enthalten sind, folgt schon aus der Tatsache, daß alle Kristallflächen nicht eben, sondern Japanische Spiegel<sup>2)</sup> sind.

Mit sinkender Temperatur nimmt die Klebrigkeit dieser Schaumwände zu und verzögert die K.G., während gleichzeitig die Flüssigkeit im Innern der Schaumkammern stärker unterkühlt und damit die durch Impfen bewirkte Kristallbildung beschleunigt wird. Ändert sich die Klebrigkeit der Schaumwände schneller als die Kristallbildung in unterkühlter Flüssigkeit durch Impfen, so muß die K.G. für eine bestimmte Unterkühlung unter den normalen Schmelzpunkt eine maximale K.G. zeigen, wie es in der Tat von Gernez für Schwefel (§ 187), von J. Friedländer und G. Tammann<sup>3)</sup>, und Bogojaw-

1) G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 23. p. 327. 1897; 24. p. 314. 1898.

2) G. Quincke, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 5. p. 104. 1903.

3) J. Friedländer u. G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 24. p. 152. 1897.



lensky<sup>4)</sup> für Benzophenon und eine Reihe organischer Substanzen beobachtet worden ist.

Im allgemeinen erfolgt wegen der latenten Schmelzwärme bei kontinuierlichem Wärmeverlust die Kristallbildung aus übersättigter Lösung oder unterkühlter Flüssigkeit in kurzen Zwischenräumen oder periodisch, wie ich bei schnell erstarrendem Wasser<sup>5)</sup> und Schwefel (oben § 192) gezeigt habe. Jeder Fällung geht ein Übersättigungszustand voraus (Faraday<sup>6)</sup>, Küster<sup>7)</sup>, Quincke<sup>8)</sup>).

E. von Pickardt<sup>9)</sup> hat die K.G. bei einer Reihe organischer Substanzen ohne und mit Zusatz von Fremdstoffen gemessen. Die Verminderung der K.G. war proportional der Quadratwurzel der Konzentration des Fremdstoffes. Äquimolekulare Mengen verschiedener Fremdstoffe bewirkten gleiche Verminderung der K.G. An den Enden der kristallisierten Strecken von Benzophenon und Benzoesäureanhydrit schieden sich häufig Flüssigkeitstropfen aus, etwa 5—10 Minuten nach Beendigung der Kristallisation. Letztere Erscheinung beweist, daß die dünnen Flüssigkeitsschichten zwischen den einzelnen Kristallen zusammenhängen und die klebrige Flüssigkeit ausgepreßt wurde, wenn bei der Kristallisation eine Volumenvermehrung auftrat.

Durch äquimolekulare Mengen Fremdstoff wird der Gefrierpunkt der Grundflüssigkeit um dieselbe Anzahl Grade herabgesetzt. Die Kristallausscheidung im Innern einer Schaumkammer erfolgte also bei derselben Temperatur mit gleicher Geschwindigkeit, und die K.G. muß bei äquimolekularen Mengen Fremdstoff dieselbe sein, sobald Anzahl und Klebrigkeit der Schaumwände durch den zugesetzten Fremdstoff nur wenig oder in ähnlicher Weise geändert werden.

Übrigens werden im allgemeinen die Fremdstoffe, welche der unterkühlten Flüssigkeit zugesetzt worden sind, verschieden wirken, je nachdem sie in den ölarartigen Wänden oder dem Inhalt der Schaumkammern stärker löslich sind, und je nach-

4) A. Bogojawlensky, Zeitschr. f. phys. Chem. 27. p. 591. 1898.

5) G. Quincke, Ann. d. Phys. 18. p. 45. 1905.

6) M. Faraday, Phil. Trans. 1858. p. 228.

7) F. W. Küster, Zeitschr. f. phys. Chem. 25. p. 480. 1898.

8) G. Quincke, Ann. d. Phys. 7. p. 640. 1902.

9) E. von Pickardt, Zeitschr. f. phys. Chem. 42. p. 49. 1903.

dem sie die Klebrigkeit der ölartigen Schaumwände vermindern oder vermehren.

§ 206. *Resultate.*

1. Die braune klebrige fadenziehende Flüssigkeit, welche geschmolzener Schwefel bei Temperaturen zwischen 160 und 260° bildet, ist eine flüssige Gallerte mit sichtbaren und unsichtbaren Schaumwänden.

2. Die Oberflächenspannung des geschmolzenen Schwefels an der Grenze mit Luft beträgt etwa

bei 120 bis 160°	6 bis 5,5 mg/mm
250°	12 „
448°	4,5 „

Bei einem eben erstarrenden, besonders schnell gekühlten Schwefel fand ich 17 mg/mm.

3. Bei dem Abkühlen dicker Schwefelschichten auf Glas breitet sich heiße Flüssigkeit mit kleiner Oberflächenspannung auf kälterer Flüssigkeit mit großer Oberflächenspannung periodisch aus. Die Ausbreitungswirbel, welche dabei in der sehr klebrigen Flüssigkeit auftreten, erklären die Wellenringe an der erstarrten Oberfläche inmitten von Sechsecken, Fünfecken usw.

4. Schwefel hat vier allotrope Modifikationen  $S_7$ ,  $S_8$ ,  $S_9$ ,  $S_{10}$ , welche etwa bei 448—300°, 300—160°, 160—96°, 96—0° stabil sind.

5. Dünflüssiger gelber Schwefel breitet sich auf Quecksilber aus zu einer dünnen Haut mit Falten und unsichtbaren Schaumwänden, oder bildet einen dünnen flachen Tropfen, dessen untere glänzende Seite ein Elektroskop entladet.

Dickflüssiger brauner Schwefel breitet sich nicht auf Quecksilber aus und erstarrt zu dicken flachen Tropfen mit isolierender Unterseite.

6. Geschmolzener Schwefel gibt, auf Glimmer erstarrt, flache Tropfen mit konvexer oder ebener Basis, je nachdem er an der Glimmerseite schnell oder langsam abgekühlt wurde. Schnell gekühlter Schwefel dehnt sich beim Erstarren aus oder zieht sich beim Erstarren weniger zusammen, als langsam gekühlter.

7. Geschmolzener Schwefel, auch der unter den Schmelzpunkt abgekühlte überschmolzene Schwefel, kann aus mehreren

Mischungen oder Lösungen  $ABC\dots$  von  $S_7$ ,  $S_8$ ,  $S_6$ ,  $S_a$  bestehen, aus öartigen Flüssigkeiten mit Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze von  $A$  und  $B$ ,  $B$  und  $C$ ,  $C$  und  $A$ . Der Gehalt jeder einzelnen Lösung  $ABC$  (und also auch der ganzen Schwefelflüssigkeit) an jeder der vier allotropen Modifikationen, sowie die Oberflächenspannung der ganzen Flüssigkeit und der einzelnen Lösungen  $ABC$  wechseln mit der Temperatur und dem Vorleben des Schwefels, mit Höhe und Dauer der Erhitzung, mit Erwärmungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit, mit Oberfläche, Masse und Umgebung des Schwefels.

Je höher man geschmolzenen Schwefel erhitzt und je schneller man ihn abkühlt, um so mehr  $S_7$  enthält die unterkühlte Flüssigkeit.

Mit der Zeit verwandeln sich die bei höherer Temperatur stabilen Modifikationen in die bei niedrigerer Temperatur stabilen Modifikationen, schließlich alle in  $S_a$ .

8. In geschmolzenem Schwefel, welcher in Probierröhrchen oder in flachen Tropfen erstarrt, scheidet sich öartige sehr klebrige  $S_7$ - oder  $S_8$ -haltige Flüssigkeit  $C$  in dünnen sichtbaren und unsichtbaren Lamellen aus, welche sich zu zylindrischen oder kegelförmigen Röhren zusammenrollen, Fasern senkrecht zur Oberfläche, offene und geschlossene Schaumkammern bilden.

9. Nach dem Erstarren spaltet der Schwefel an den Stellen der sichtbaren oder unsichtbaren Wände der Schaumkammern, die sich anders kontrahiert haben, als der Inhalt.

10. Die öartigen Lamellen aus Flüssigkeit  $C$  sind um so zahlreicher, die Fasern normal zur Oberfläche um so feiner, je schneller der flüssige Schwefel abgekühlt wird, wie bei Eis. Schwefel von  $448^\circ$  oder von  $120^\circ$  zeigte nach dem Erstarren auf den Bruchflächen in der Außenschicht Fasern von 0,001 oder 0,01 mm Dicke, welche nach dem Innern zehnmal dicker wurden, und in runde Blasen zerfallen waren. Im Innern der Bruchfläche lagen Kugelflächen auf geraden Linien oder Kreisbogen mit Neigungswinkeln von  $120^\circ$  verteilt.

11. Schwefel in einem Probierrohr bei hoher Temperatur geschmolzen und in einer Kältemischung von  $-20^\circ$  abgekühlt, zeigte an der Oberfläche Dendriten und helle Sternblumen, und auf grünlichem Grunde Schaumkammern mit wellen- und kegelförmigen Wänden. Die Bruchfläche normal zur Zylinder-

fläche ließ konzentrische Schichten mit abwechselnd klarerem und undurchsichtigerem Schwefel erkennen, wie schnell gefrorenes Eis.

Jeder Fällung in einer Flüssigkeit geht ein Übersättigungszustand voraus. Bei kontinuierlichem Wärmeverlust erfolgt wegen der latenten Schmelzwärme die Kristallbildung aus übersättigter Lösung oder unterkühlter Flüssigkeit in kurzen Zwischenräumen oder periodisch.

12. Sichtbare und unsichtbare Schaumwände in kristallisiertem oder aus Schmelzfluß erstarrtem Schwefel lassen sich durch elektrische Staubfiguren auf der positiv oder negativ elektrisierten Oberfläche erkennen. Spuren von Schwefelkohlenstoff und anderen Fremdstoffen beeinflussen Bildung und Form dieser Schaumwände.

13. Schwefeldampf schlägt sich auf kalten Glas- oder Quarzplatten in vielen einzelnen linsenförmigen Tropfen nieder, welche tage-, monate- und jahrelang in überschmolzenem (unterkühltem) Zustande flüssig bleiben. Um so länger, je kleiner sie sind.

Der überschmolzene Schwefel ändert sich allmählich durch Ausscheidung öartiger Flüssigkeiten *ABC* und Oxydation. Die Flüssigkeiten *ABC* werden mit der Zeit übersättigte Lösungen einzelner Schwefelmodifikationen. Diese Zeit wächst, je größer die Oberfläche und je kleiner die Masse der Lösung.

Aus übersättigten Lösungen einer Schwefelmodifikation lagert sich diese durch Kontakt an schon ausgeschiedene Massen derselben Modifikation an.

14. Die Linsen von überschmolzenem Schwefel sind von dünnen breiten Randschichten aus hellerer Flüssigkeit umgeben, welche allmählich oder plötzlich ineinanderfließen.

$S_7$ -reicher überschmolzener Schwefel hat an der Grenze mit Luft eine kleinere Oberflächenspannung als  $S_7$ -ärmerer Schwefel, bildet an der Luft schweflige Säure, welche sich in dem überschmolzenen Schwefel auflöst und seine Oberflächenspannung verkleinert. Der  $SO_2$ -haltige flüssige Schwefel breitet sich auf dem  $SO_2$ -freien aus, erzeugt Ausbreitungswirbel und läßt benachbarte Schwefeltropfen zusammenfließen.

Die Ausbreitung kann in kurzen Zwischenräumen oder periodisch erfolgen und tagelang dauern.

15. Flache Linsen von überschmolzenem flüssigen Schwefel auf Glasflächen fließen bei Belichtung plötzlich zusammen und kristallisieren. Belichtung befördert die Oxydation und die Ausbreitung.

16. Von den aus Schwefeldampf auf Glas oder Quarzglas kondensierten Flüssigkeitstropfen kriecht überschmolzener  $S_7$ -reicher (und  $SO_2$ -haltiger) Schwefel in unmerklich dicken Schichten über die feste Oberfläche nach  $S_7$ -ärmeren Schichten hin und bildet hier inmitten tropfenfreier Höfe braune Dendriten mit 5—6 in die freie Luft ragenden Ästen,  $S_8$ -haltige Gallerte mit offenen und geschlossenen Schaumkammern. Durch die offenen Schaumkammern strömt flüssiger Schwefel zur Spitze der Dendritenäste und kristallisiert hier in Kristalltäfeln der zweiten monoklinen Modifikation des Schwefels ( $S_8$ ?).

Zwischen und in den Schwefeltropfen, welche allmählich kleiner werden und welche in einem Kranz einen aufquellenden Tropfen oder Dendriten umgeben, treten in normal reflektiertem Lichte vorübergehend glänzende Scheibchen und Ringe mit Newtonschen Interferenzfarben auf, die wahrscheinlich aus  $SO_2$ -haltigem flüssigen  $S_7$  bestehen.

Später entstehen aus den Dendriten Sternblumen. Die Dendritenäste verwandeln sich in Röhren mit Anschwellungen und runden Köpfen, welche wieder mit größeren oder kleineren Schaumkammern gefüllt sind. Der Inhalt jeder Schaumkammer verwandelt sich später in einen rhombischen Kristall von  $S_8$ , der in verschiedenen Kammern verschieden oder gleich orientiert ist.

Sternblumen mit 3—6 Ästen können auch statt der Dendriten oder neben diesen auftreten, indem aus einer kleinen Kernblase 3—6 radiale Röhren mit Anschwellungen und runden Köpfen in die Höhe wachsen.

17. In den auf Glas aus Schwefeldampf kondensierten Linsen von überschmolzenem Schwefel scheidet sich allmählich klartige, sehr klebrige  $S_7$ - oder  $S_8$ -haltige Flüssigkeit  $C$  aus als suspendierte unsichtbare Tröpfchen; als sichtbare runde Tröpfchen mit größerer Lichtbrechung, auf der Oberfläche; oder als dünne sichtbare und unsichtbare Lamellen. Die Lamellen rollen sich zu zylindrischen und kegelförmigen Röhren zusammen, bilden Röhren oder Fasern senkrecht zum Rande

oder senkrecht zur Oberfläche runder Kernblasen, und geschlossene Schaumkammern.

Die Schaumkammern sind um so kleiner, die Fasern um so dünner, je dünner die überschmolzene Schwefelschicht ist.

18. Die geschlossenen Schaumkammern sind mit Schwefel-lösung  $B$  oder  $A$  gefüllt, und von Schwefellösung  $A$  oder  $B$  umgeben, können quellen oder schrumpfen. Ihre Wände aus sehr klebriger Flüssigkeit werden dadurch gedehnt oder komprimiert. Die Wände der Röhren und Fasern sind dadurch vorübergehend positiv oder negativ doppelbrechend, mit optischer Achse  $\perp$  dem Röhrenradius oder  $\perp$  der Faserrichtung. Die Doppelbrechung bleibt bestehen, wenn die Flüssigkeit in dilatiertem Zustande erstarrt.

Röhren mit einfach oder doppelbrechenden Wänden entstehen am Boden der Flüssigkeitstropfen und wachsen über die Oberfläche hinaus. Oder der Tropfen verwandelt sich in eine Masse von geschlossenen Schaumkammern, welche an der Außenseite des Tropfens stärker aufquellen, als im Innern.

Der Inhalt der Schaumkammern kann später in einen Kristall von  $S_\beta$  oder  $S_\alpha$  übergehen, der in den verschiedenen Schaumkammern gleich oder verschieden orientiert ist, je nachdem bei der Kristallisation der neu entstehende Kristall die Wand der Nachbarkammer durchbohrt und deren Inhalt geimpft hat, oder durch eine Ölhaut von deren Inhalt getrennt geblieben ist.

Statt der Röhren können auch gewundene braune Bänder (Trichiten) aus der Oberfläche der flachen Tropfen herauswachsen oder Dendriten mit braunen Ästen.

Bei Berührung mit Schwefelkohlenstoff löst sich ein Teil der Schaummassen unter Gasentwicklung. Die unlöslichen einfach brechenden Schwefelschichten am Boden der Tropfen zeigen in normal reflektiertem Licht runde Löcher auf glänzendem weißen Grunde, die Ansatzstellen der Röhren, welche die Tropfen durchsetzten. Die in dem überschmolzenen Schwefel suspendierten Tröpfchen von öltartiger Flüssigkeit  $C$  haben sich gesenkt und sind an der Glaswand zusammengefloßen zu der glänzenden Schicht von  $SO_2$ -haltigem flüssigen  $S_\gamma$ -reichen Schwefel.

Auf dem in Schwefelkohlenstoff unlöslichen flachen Tropfen lagen wieder kleinere Tröpfchen mit größerer Lichtbrechung.

19. In dünnen Schichten von überschmolzenem Schwefel laufen feine radiale Fasern von mehreren nebeneinander liegenden Kernblasen aus, neue öltartige Flüssigkeit *C* scheidet sich in kurzen Zwischenräumen wirbelnd in braunen konzentrischen Kreisen aus, die Fasern benachbarter Kernblasen treffen aufeinander und es entstehen sechseckige Spinnennetze. Die radialen Fasern dieser Spinnennetze haben positive oder negative Doppelbrechung mit optischer Achse  $\perp$  der Faserrichtung, bilden einen positiven oder negativen *Sphärokristall II. Klasse*.

20. Setzen sich in nebeneinander liegenden ähnlichen Schaumkammern, welche fächerförmig oder radial eine Kernblase umgeben, kleine Kristallkerne in ähnlicher Lage an der öltartigen Schaumwand fest, so entsteht in jeder Schaumkammer ein Kristall, der ähnlich zum Radius der Kernblase orientiert ist. Aus dem *Sphärokristall II. Klasse* ist ein *Sphärokristall I. Klasse* entstanden.

21. Liegen gequollene und geschrumpfte Fasern mit gedehnten und komprimierten Wänden aus öltartiger sehr klebriger Flüssigkeit neben- und übereinander um eine Kernblase herum, so bilden sie einen *Sphärokristall III. Klasse*.

22. Treffen die radialen Fasern von benachbarten Kernblasen nicht zusammen, so sind die *Sphärokristalle* statt von geraden Linien, von Kreisen begrenzt.

In den dünnen Schichten von überschmolzenem Schwefel liegen häufig *Sphärokristalle III. Klasse* neben positiven und negativen *Sphärokristallen II. Klasse*, oder ein positiver *Sphärokristall II. Klasse* ist von einem ringförmigen negativen *Sphärokristall II. Klasse* umgeben, wie bei einer gequollenen Leimkugel, deren äußere Hülle geschrumpft ist.

23. Bei der Abkühlung von Schwefel, welcher zwischen Objektträger und Deckglas bei 300° geschmolzen ist, entstehen und verschwinden kugel- und zylinderförmige Hohlräume, von brauner öltartiger  $S_8$ -reicher Flüssigkeit bekleidet. Man sieht wieder positive und negative *Sphärokristalle II. Klasse* oder *Sphärokristalle III. Klasse*, Spinnennetze mit radialen Streifen und braunen konzentrischen Kreisen, wie in den auf Quecksilber oder Glas erstarrenden Schwefelschichten. Glänzende Stellen im normal reflektierten Lichte lagen nahe den Rändern



der Schwefelschicht, wo die Luft leichter einwirken und  $\text{SO}_2$  bilden konnte.

Bei leichtem Erwärmen werden die dünnen durchsichtigen Schwefelschichten undurchsichtig, indem die zylindrischen und kugelförmigen Röhren zu ebenen und kugelförmigen Schaumwänden mit Neigungswinkeln von  $120^\circ$ ,  $90^\circ$  u. a. zusammenschurren und geschlossene Schaumkammern (Gletscherkörner) umschließen. Jede dieser Schaumkammern ist mit einem doppeltbrechenden Kristall erfüllt, der in den verschiedenen Schaumkammern verschieden orientiert ist.

24. Schwefelschichten und Sphärokristalle mit feinen radialen Fasern (von der Dicke einer oder weniger Lichtwellen) können wie ein polarisierendes Gitter oder wie ein dichroitischer Kristall wirken. Sie zeigen *normale oder anormale Absorption*, indem sie das Licht schwächen, welches  $\perp$  oder  $\parallel$  den Fasern polarisiert ist. Stellen mit normaler Absorption können sich plötzlich oder langsam umwandeln in Stellen mit anormaler Absorption.

Ein Sphärokristall III. Klasse, welcher bis zum Rande zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen ein dunkles Kreuz zeigte, gab normale Absorption des polarisierten Lichtes nur bis zur Mitte.

Die Absorption des polarisierten Lichtes durch Gitter aus Schwweifasern ist ähnlich der Schwächung des polarisierten Lichtes durch Gitter aus leitenden oder isolierenden Stäben, dagegen verschieden von dem Dichroismus gefärbter doppeltbrechender Substanzen.

Die normale und anormale Absorption des polarisierten Lichtes durch Gitter aus Schwweifasern ist nicht zu erklären durch Absorption elektrischer Schwingungen oder elektrischer Verschiebungsströme in der Hülle der Schwweifasern.

Die normale und anormale Absorption des polarisierten Lichtes hängen von Dicke und Abstand der Schwweifasern, und von der Farbe des polarisierten Lichtes ab. Mit wachsen der Faserdicke verschwindet die normale oder anormale Absorption und tritt bei noch größerer Dicke wieder auf.

Die normale Absorption verwandelt sich wahrscheinlich in anormale, wenn die Schaumwände der Fasern platzen und dickere Schaumwände entstehen.

Ich habe versucht, die normale und anormale Absorption des polarisierten Lichtes durch Resonanz von longitudinalen und transversalen Schwingungen der Faserhüllen (von geringerer Dicke als eine Lichtwelle) zu erklären.

25. Die sogenannte *Kristallisationsgeschwindigkeit* (K.G.) von Fäden aus überschmolzenem Schwefel — und allgemein aus übersättigten Flüssigkeiten — hängt von der Dicke und Klebrigkeit der sichtbaren und unsichtbaren öltartigen Scheidewände ab, welche die geschlossenen Schaumkammern im Innern der Flüssigkeit begrenzen. Ein alter Kristall durchbohrt bei seiner Entstehung die öltartige Scheidewand und impft den noch flüssigen Inhalt der benachbarten Schaumkammer, und leitet darin die Bildung eines neuen gleich orientierten Kristalls ein.

Je größer die Gestaltsänderung des Inhaltes einer Schaumkammer bei der Kristallisation ist, um so leichter wird die öltartige Scheidewand durchbohrt, um so größer ist die K.G. Für dieselbe überschmolzene Schwefelflüssigkeit wechselt also die K.G. mit dem Kristallsystem des impfenden Kristalls, wie Malus gefunden hat.

Da mit sinkender Temperatur die Klebrigkeit der öltartigen Scheidewände und die Geschwindigkeit der Kristallbildung im Innern der Schaumkammern zunehmen, so muß die K.G. für eine bestimmte Unterkühlung unter den normalen Schmelzpunkt ein Maximum zeigen, wie es tatsächlich Gernez, G. Tammann, J. Friedländer und Bogojawlenski beobachtet haben.

Den Herren Professor Dr. Rud. Weber und Dr. Ernst Müller spreche ich für die freundliche Hilfe bei Herstellung der Photographien meinen besten Dank aus.

Der Druck der Arbeit, welche schon vor einem Jahre nahezu fertig niedergeschrieben war, ist leider durch meinen Übertritt in den Ruhestand und längere Krankheit verzögert worden.

Heidelberg, Bergstraße 41, den 8. Mai 1908.

(Eingegangen Mai 1908.)

## 2. Über die durch Röntgenstrahlen erzeugten sekundären Kathodenstrahlen; von J. Laub.

Ein Körper, welcher von Röntgenstrahlen getroffen wird, sendet bekanntlich außer den sekundären Röntgenstrahlen auch noch negative elektrische Teilchen aus. Schon Curie und Sagnac zeigten, daß das Durchdringungsvermögen dieser sekundären Kathodenstrahlen von der gleichen Ordnung wie das der Lenardschen Strahlen ist. Eine Aluminiumfolie von  $0,46 \cdot 10^{-6}$  cm Dicke verkleinerte den Strom negativer Elektrizität um 40 Proz., woraus man schließen kann, daß die Geschwindigkeit der durch Röntgenstrahlen erzeugten Elektronen zwischen  $10^9$  und  $10^{10}$  cm/Sek. liegt. Dorn<sup>1)</sup> hat die magnetische Ablenkung dieser Strahlen gemessen und Geschwindigkeiten gefunden, welche zwischen  $5,3 \cdot 10^9$  und  $8,5 \cdot 10^9$  cm/Sek. liegen, wobei er für  $e/m$  den Wert  $1,865 \times 10^7$  setzt. Nimmt man  $e/m = 1,7 \times 10^7$ , so müssen die Dornschen Zahlen auf  $4,9 \times 10^9$  bis  $7,8 \times 10^9$  reduziert werden.

Ferner hat Bestelmeyer<sup>2)</sup> das magnetische Spektrum der sekundären Kathodenstrahlen, welche durch Röntgenstrahlen an *Platin* erzeugt werden, aufgenommen, wobei er die Werte  $5,9 \times 10^9$  bis  $9,6 \times 10^9$  ( $e/m = 1,7 \cdot 10^7$ ) findet.

Während ich mit meinen Messungen beschäftigt war, ist auch eine Arbeit von P. D. Innes<sup>3)</sup> erschienen, der bei der Bestimmung der Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen auch die photographische Methode anwendet. Innes kann mit seiner Methode nur die schweren Metalle untersuchen; er findet für die Geschwindigkeiten der Sekundärstrahlen bei den verschiedenen Schwermetallen sehr nahe gleiche Werte, nur für Zink ist der Wert der Maximalgeschwindigkeit um etwa 15 Proz. kleiner.

1) E. Dorn, Jubelband für H. A. Lorentz, 1900.

2) A. Bestelmeyer, Ann. d. Phys. 22. p. 429. 1907.

3) P. D. Innes, Proc. Roy. Soc. 79. p. 442. 1907.

Die in der folgenden Abhandlung angewandte Methode hat den Vorzug, daß sie die Untersuchung der Sekundärstrahlen auch bei Aluminium und Ruß gestattet. Außerdem gibt sie auch eine Übersicht über die Geschwindigkeitsverteilung der Strahlen und läßt erschließen, welchen Geschwindigkeiten die meisten Elektronen angehören. Auch war das Vakuum bei meinen Untersuchungen viel besser als bei den oben mitgeteilten.

### § 1. Versuchsanordnung.

In einem zur Erde abgeleiteten Bleikasten konnten die verschiedenen Röntgenröhren angebracht werden. Zur Erzeugung der Strahlen diente ein großes Induktorium mit Quecksilber-Turbinenunterbrecher, der den Strom etwa 32 mal in der Sekunde unterbrach. Die Spannung an der Röhre wurde durch eine parallel geschaltete Funkenstrecke zwischen zwei Messingkugeln von 6 cm Durchmesser gemessen. Die Funkenstrecke wurde noch mit einem Bleischirm vor den Strahlen geschützt. Um die Härte der Röntgenröhren möglichst konstant zu erhalten, wurden sie nie länger als 50 Sek. in Betrieb gehalten. Durch ein Fenster des Bleikastens fielen die Strahlen auf die 8,5 cm lange und 2,8 cm breite Platte *R*, deren eine Seite aus Platin, die andere aus Aluminium bestand. Die Sekundärrohre (dieselbe, welche Hr. W. Wien benutzt hatte<sup>1)</sup>), in welcher die Platte *R* angebracht war, hatte folgende Gestalt.

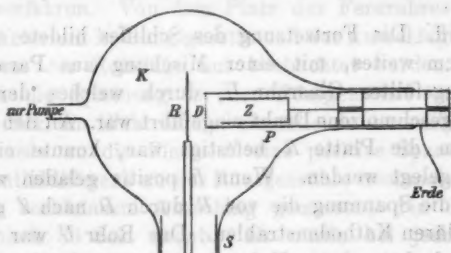


Fig. 1.

In das 10 cm weite, kugelförmige Gefäß *K* war eine zur Erde abgeleitete Bleiröhre *P* von etwa 2 cm Weite ein-

1) W. Wien, Gött. Nachr., November 1907.

gekittet, in die, durch Bernstein isoliert, ein zylindrischer Auffänger *Z* eingeführt war. Auf der Vorderseite war die Bleiröhre *P* durch ein feines Drahtnetz *D* abgeschlossen. Der Auffänger bestand aus einem hohlen Metallzylinder, der vorn offen, hinten geschlossen war und mit einem Dolezalekschen Elektrometer mit Bernsteinisolation verbunden war. Die Zuleitung zu der Nadel des Elektrometers wurde durch ein Metallrohr mit Schellackisolation geführt. Es wurde die Nadel-schaltung gebraucht; ein kleiner Kondensator von 41,5 cm Kapazität wurde auch in Verbindung gesetzt, um die Empfindlichkeit nach der Harms'schen<sup>1)</sup> Methode zu kontrollieren. Ein Skalenteil entsprach  $2-3 \cdot 10^{-4}$  elektrostatischen Einheiten. Sowohl das Elektrometer, wie auch die Akkumulatorenbatterie befanden sich in einem erdabgeleiteten Metallkasten.

Dem Ende der Bleiröhre *P* gegenüber befand sich die oben erwähnte Platte *R*, auf die möglichst *schräg* von der Seite die Röntgenstrahlen fielen. Durch die Bleiröhre war der Auffänger gegen die Röntgenstrahlen geschützt. Bei *S* befand sich (vgl. Fig. 2) ein an der Stelle *T* eingeeingter, leicht dreh-

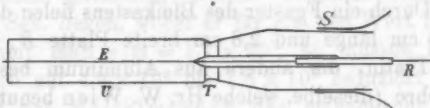


Fig. 2.

barer Schliff. Die Fortsetzung des Schliffes bildete ein 75 cm langes, 5 cm weites, mit einer Mischung aus Paraffin und Wachs ausgefülltes Glasrohr *U*, durch welches der an der Stelle *T* eingeschmolzene Draht eingeführt war. An den Draht *E*, an welchem die Platte *R* befestigt war, konnte eine hohe Spannung gelegt werden. Wenn *R* positiv geladen wurde, so verzögerte die Spannung die von *R* durch *D* nach *Z* gelangenden sekundären Kathodenstrahlen. Das Rohr *U* war noch mit Stanniol bedeckt und zur Erde abgeleitet, wodurch man gegen elektrische Störungen geschützt war.

Die Entfernung zwischen *R* und *D* betrug 1,5 cm, von *D* bis *Z* 1 cm.

1) F. Harms, Physik. Zeitschr. 1903. p. 47.

An den Schliff *S* war auch noch eine Kreisteilung angebracht, an welcher man die verschiedenen Inzidenzwinkel, unter welchen die Röntgenstrahlen auf die Platte *R* fielen, ablesen konnte.

Die Sekundärröhre war mit einer Quecksilberpumpe verbunden, welche ein sehr gutes Vakuum lieferte. Um die Metalle vor Quecksilberdämpfen zu schützen, wurde eine weite, fast 2 m lange mit Schwefelkörnchen gefüllte Röhre dazwischen geschaltet. Auf beiden Seiten des Schwefels befanden sich in der Leitung je fünf Kupferspiralen, welche dazu dienten, den Schwefeldampf einerseits von der Pumpe, andererseits von der Röhre abzuhalten. Um das Vakuum möglichst zu erhöhen, war gleich an der Sekundärröhre ein sackförmiges Gefäß angeblasen, welches mit kleinen Stücken durch Glühen von Kokosnußschale hergestellter Kohle ausgefüllt war. Die Kohle wurde unter fortwährendem Pumpen so lange auf 320° gehalten, bis sie nur noch ganz wenig Gas abgab. Dann wurde das die Kohle enthaltende Gefäß in einen mit flüssiger Luft gefüllten Dewarschen Becher gebracht, wodurch das Vakuum so hoch stieg, daß bei weiterem Pumpen keine Luftblasen mehr erschienen.

## § 2. Ausführung der Versuche.

Bei der Ausführung der Beobachtungen wurde auf folgende Weise verfahren. Von dem Platz des Fernrohres aus konnte das Induktorium in Gang gesetzt und der Ausschlag am Elektrometer von der Ruhelage aus beobachtet werden. Es wurde zunächst die Spannung an der Röntgenröhre und der sich nach 30 Sek. am Elektrometer einstellende Ausschlag gemessen. Dann wurde an die Platte *R* eine positive Spannung gelegt, die Potentialdifferenz an der Röntgenröhre nochmals kontrolliert und der verkleinerte Ausschlag gemessen, den das Elektrometer nach 30 Sek. angab. Es wurde bei jedem Versuche zuerst der Elektrometerausgang abgelesen bei ungeladenem *R* und dann die Abnahme der Zahl der Skalenteile nach angelegter Spannung oder umgekehrt, so daß eine eventuelle schwache Veränderung der Intensität oder Härte der Röntgenröhre in Rechnung gezogen werden konnte; es kommt immer nur auf die relative Abnahme an. Dank der kurzen Expositi-

tionsdauer blieben die Röntgenröhren für viele Versuche unverändert. Die Isolation am Elektrometer war eine vorzügliche; eine Ladung auf 100 Skt. nahm in einer Minute nur um 2 Proz. ab. Um nicht viel Zeit zwischen den einzelnen Versuchen zu verlieren, konnte der Torsionskopf des Elektrometers vom Beobachtungsplatz aus mit einem zur Erde abgeleiteten Draht berührt werden.

Die positive Spannung lieferte eine kleine Influenzmaschine, welche unmittelbar an der Zuleitung zur Platte *R* stand. Für kleine Spannungen wurde eine Akkumulatorenbatterie gebraucht. Durch Regulierung der Tourenzahl des Motors und durch eine Spitzenanordnung konnte das Potential allmählich erhöht werden. Vom positiven Pol der Influenzmaschine gingen Leitungen zu *R*, zum die Spannung messenden Elektrometer und zu einer in Paraffin eingegossenen Messingplatte. Neben dem Fernrohr befand sich ein Tischchen, von dem aus der Beobachter mittels eines Räderwerkes ein erdabgeleitetes Drahtbüschel an die Messingplatte nähern und auf diese Weise das Potential beliebig variieren konnte.

Alle Zuleitungen waren durch weite, mit Paraffin ausgefüllte Röhren gezogen.

Die ersten Versuchsreihen wurden mit einer verhältnismäßig weichen Röntgenröhre ausgeführt; die Spannung betrug 35000 Volt. Es wurden die Geschwindigkeiten der Elektronen gemessen, welche an *Platin*, *Aluminium* und *Ruß* erzeugt wurden; ferner wurde auch die Abhängigkeit der Zahl der erzeugten negativen Teilchen von der Politur des Metalles und des Winkels untersucht, unter welchem die Röntgenstrahlen auf die Platte fielen. Dann wurden dieselben Messungen mit einer Röntgenröhre von 65000 Volt Spannung gemacht. Mit einer „100000 Volt“-Röhre konnten nur bei Platin die verschiedenen Geschwindigkeiten der Sekundärstrahlen bestimmt werden, während bei Aluminium und Ruß nur die Maximalgeschwindigkeit gemessen wurde, weil der Effekt zu schwach war. Bei allen den Röhren bestand die Antikathode aus Platin. Es wurde auch eine Versuchsreihe mit Strahlen gemacht, welche aus einer Röntgenröhre mit Aluminiumantikathode kamen, wobei es sich herausstellte, daß, obwohl die Spannung 58000 Volt betrug, die Maximalgeschwindigkeit der



erzeugten Elektronen kleiner war, als bei einer 35000 Volt-Röntgenröhre mit Platinantikathode. Es wurden ferner auch noch die Geschwindigkeiten der sekundären Kathodenstrahlen gemessen, welche von durch eine Bleischicht filtrierten Röntgenstrahlen erzeugt wurden.

Das Vakuum war bei allen Versuchen sehr hoch; die im nächsten Abschnitt angegebenen Resultate wurden in dem durch Kohle und flüssige Luft erhöhten Vakuum gefunden.

### § 3. Beobachtungsergebnisse.

1. Was die Abhängigkeit der Menge der sekundären Kathodenstrahlen von der *Natur* des bestrahlten Materiales bei derselben *Spannung* der Röntgenröhre betrifft, zeigt Platin unter den von mir untersuchten Körpern den stärksten Effekt, bei Aluminium sinkt die Zahl der erzeugten Elektronen in Vergleich mit Platin ungefähr auf ein Drittel, bei Ruß auf ein Viertel. Als Beispiel sollen die folgenden Zahlen angegeben werden: zeigt das Elektrometer für Platin einen Ausschlag von 162,3 Skt. an, so beträgt der Ausschlag für Aluminium 65,5 Skt., für Ruß 48,2 Skt. Aus dem Verhalten der untersuchten Metalle kann man schließen, daß, je größer die Dichte des bestrahlten Körpers ist, die Emission der Elektronen desto stärker wird.

2. Die Anzahl der emittierten Elektronen nimmt ab mit der Abnahme der Intensität der primären Röntgenstrahlen.

3. Die Intensität der erzeugten Kathodenstrahlung ist bei verschiedener Härte der Röntgenröhre verschieden. Bei einer gewissen Qualität der Strahlen scheint der Effekt ein Maximum zu erreichen, während sowohl durch härtere wie auch durch weichere Strahlen weniger Elektronen erzeugt werden. Bei meinen Versuchen lag der Maximaleffekt etwa bei 70000 Volt Spannung der Röhre; mit zunehmender Härte nahm dann die Zahl der sekundären Elektronen ab. Dies ist jedenfalls auch auf die Abnahme der Intensität der Röntgenstrahlen zurückzuführen.

4. Die Politur des Platins und Aluminiums hat auf den Effekt keinen Einfluß. Dies Resultat ist einleuchtend, wenn man bedenkt, daß die Elektronen im Innern des Atoms erzeugt werden.

5. Die Röntgenröhre war zuerst so eingestellt, daß die Röntgenstrahlen möglichst schräg auf die Platte  $R$  fielen. Wurde die Platte  $R$  gedreht, so nahm der Ausschlag des Elektrometers ab; bei einem Winkel von  $40^\circ$  gegen die Anfangslage, war die Zahl der emittierten Elektronen etwa um 20 Proz. kleiner. *Die Emission der sekundären Kathodenstrahlen ist also um so größer, je schiefer der Inzidenzwinkel der primären Röntgenstrahlen ist.* Man hat hier ein analoges Verhalten wie bei den durch Kathoden- und Kanalstrahlen erzeugten Sekundärstrahlen.<sup>1)</sup>

6. Was die Geschwindigkeiten der an Platin erzeugten Kathodenstrahlen betrifft, so zeigte es sich, daß sich die Menge der nach dem Auffänger gelangenden Sekundärstrahlen erst dann um 18 Proz. verkleinerte, wenn die angelegte, verzögernde positive Spannung 1500 Volt betrug. Wurde eine kleinere Spannung angelegt, dann war keine Änderung am Elektrometer in bezug auf den absoluten Effekt zu merken. Wir können daraus schließen, daß sicher verschwindend wenig Kathodenstrahlen (relativ zu der Gesamtstrahlung) erzeugt werden, deren Geschwindigkeit kleiner als 1500 Volt ist. Wird nach Anlegung der positiven Spannung  $V$  an die Platte  $R$  der Ausschlag am Elektrometer um einen bestimmten Bruchteil  $\beta$  verringert, so kommt das erstens daher, daß die Sekundärstrahlen, deren Geschwindigkeit der angelegten Spannung gleich ist, infolge der Verzögerung an der Oberfläche des bestrahlten Körpers zurückgehalten werden; ferner wird auch ein gewisser Teil  $\alpha$  infolge der Zerstreuung der Kathodenstrahlen im elektrischen Felde nicht mehr an den Auffänger gelangen. Zieht man den Bruchteil  $\alpha$  von  $\beta$  ab, so gibt der Rest die Menge der Elektronen an, deren Geschwindigkeit gleich „ $V$ -Volt ist“.

Man kann durch folgende Überlegung ausrechnen, wie groß ungefähr  $\alpha$  bei den verschiedenen Spannungen  $V$  ist. Bewegt sich das erzeugte Elektron in der  $xy$ -Ebene, ist ferner  $v$  die Anfangsgeschwindigkeit und  $\alpha$  der Winkel, unter welchem das Elektron den Körper verläßt,  $f$  die verzögernde Kraft auf die

1) Vgl. Chr. Fächtbauer, Verh. d. Deusch. Physik. Ges. 1906, p. 394 u. J. Laub, Ann. d. Physik. 23. p. 285. 1907.

Einheitsladung in der Richtung  $x$  normal zur Fläche,  $e$  die Ladung des Elektrons, so hat man bekanntlich die Gleichungen:

$$(1) \quad \begin{cases} m \frac{d^2 x}{dt^2} = - e f, \\ m \frac{d^2 y}{dt^2} = 0. \end{cases}$$

Durch Integration erhält man die Ausdrücke:

$$(2) \quad \begin{cases} x = - \frac{\varepsilon y^2}{4a \sin^2 \alpha} + y \cotg \alpha, \\ y = \frac{2a}{\varepsilon} \left\{ \cos \alpha - \sqrt{\cos^2 \alpha - \frac{x}{a} \varepsilon} \right\} \sin \alpha, \end{cases}$$

wobei gesetzt ist:

$$a e f = \frac{m v^2}{2} \varepsilon,$$

( $a$  ist die Entfernung des bestrahlten Körpers vom Auffänger). Man sieht, daß für  $\cos \alpha < \sqrt{\varepsilon}$ ,  $x$  nicht mehr gleich  $a$  werden kann. Andererseits darf  $y$  nicht größer werden als die halbe Breite  $b$  des Auffängers, wenn die Strahlen noch auf den Auffänger fallen sollen. Setzt man in den Gleichungen (2)  $y = b$ ,  $x = a$ , so erhält man, indem man noch  $\sin \alpha$  durch  $\alpha$  ersetzt (was bei uns bis auf 2 Proz. gestattet ist), für den Winkel  $\alpha$  die Gleichung:

$$\alpha = \frac{b}{2a} (1 \pm \sqrt{1 - \varepsilon}),$$

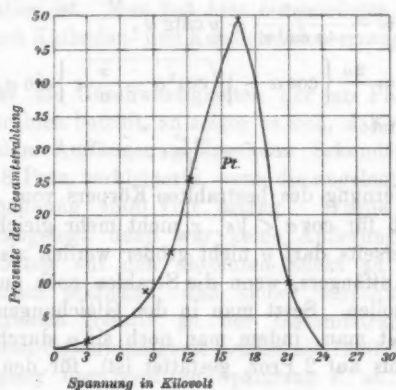
$$\left( \varepsilon = \frac{2 a e f}{m v^2} = \frac{2 e V}{m v^2} \right).$$

Die Größe des Teiles  $x$  wird von der Differenz des Winkels  $\alpha$  und des Öffnungswinkels abhängen, welche die sekundären Kathodenstrahlen mit dem Auffänger bilden. (Bei den Versuchen betrug der Öffnungswinkel 0,2 cm). Es wurde immer der Wert  $x$  berechnet mit Hilfe der letzten Gleichung und bei den verschiedenen Spannungen in Rechnung gezogen als Korrektionsglied.

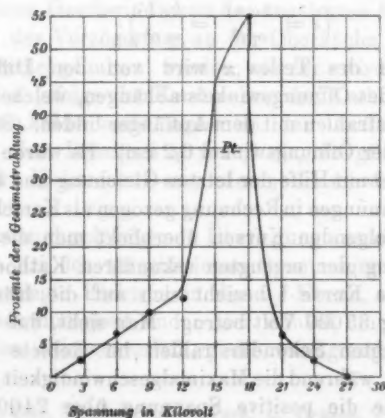
Aus den folgenden Kurven überblickt man die Geschwindigkeitsverteilung der erzeugten sekundären Kathodenstrahlen bei Platin. Die Kurve I bezieht sich auf die Röntgenröhre, deren Spannung 35000 Volt betrug. Man sieht, daß der größte Teil der erzeugten Sekundärstrahlen im Gebiete 10000 bis 20000 Volt liegt, während die Maximalgeschwindigkeit 24000 Volt beträgt. Wurde die positive Spannung über 24000 Volt erhöht, so blieb das Elektrometer stromlos.

Bei der härteren Röntgenröhre von der Spannungsdifferenz 65000 Volt betrug die Maximalgeschwindigkeit 27000 Volt, bei der Röhre von zirka 100000 Volt betrug die Maximalgeschwindigkeit 29500 Volt.

Man kann mit Bestimmtheit schließen: *Mit der Zunahme der Härte der Röntgenröhren nimmt die Maximalgeschwindigkeit der erzeugten Elektronen zu.*



Kurve I. Spannung der Röntgenröhre = 35000 Volt.

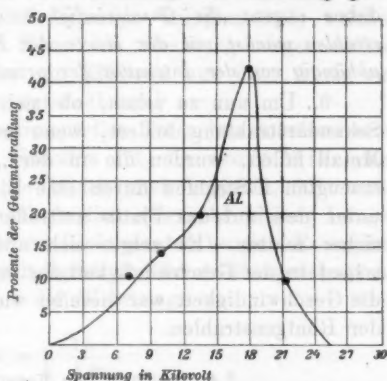


Kurve II. Spannung der Röntgenröhre = 65000 Volt.

7. Die Geschwindigkeitsverteilung bei Aluminium ist aus der Kurve III zu ersehen. Die kleinsten zur Messung gelangenden Geschwindigkeiten sind dieselben wie Platin, hingegen ist die Maximalgeschwindigkeit etwas größer.

Die Geschwindigkeitsverteilung bei Ruß ist dieselbe wie bei Aluminium.

Auch Aluminium und Ruß wurden mit harten Röntgenstrahlen bestrahlt, wobei es sich wieder herausstellte, daß die Maximalgeschwindigkeit etwa um 8 Proz. größer als bei Platin ist.



Kurve III. Spannung der Röntgenröhre = 35 000 Volt.

8. Bei Verwendung einer Röntgenröhre mit Aluminiumantikathode zeigte sich, daß, obwohl ihre Spannung 58 000 Volt betrug, die Maximalgeschwindigkeit der sowohl an der Platin- wie auch an der Aluminiumplatte erzeugten Kathodenstrahlen um etwa 10 Proz. kleiner war als die entsprechende Geschwindigkeit bei der Bestrahlung mit der 35 000 Volt-Röhre und Platinantikathode. Nun ist ja bekanntlich die Intensität der X-Strahlen, die in einer Röhre erzeugt werden, deren Antikathode aus Aluminium besteht, viel kleiner als bei einer Röhre mit Platinantikathode; andererseits gelten aber auch die Röntgenstrahlen einer Röhre mit Aluminiumantikathode als viel weicher.

Um nun zu entscheiden, ob die Verkleinerung der Maximalgeschwindigkeit von der schwächeren Intensität oder „Weichheit“ der Strahlen herrührt, wurde folgender Versuch ausgeführt: Zwischen die Sekundärröhre und die aus der Platinantikathode kommenden Röntgenstrahlen wurden solange dünne Aluminiumscheiben geschoben, bis die Menge der erzeugten Elektronen gleich derjenigen war, welche bei der Bestrahlung durch die Röhre mit Aluminiumantikathode erzeugt wurden. Die auf solche Weise hervorgebrachte Schwächung der Intensität

der Röntgenstrahlen hatte keinen Einfluß auf die Maximalgeschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen. Man kann daher sagen: *die Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen wächst mit der Härte der Röntgenröhre, ist aber unabhängig von der Intensität der primären Strahlung.*

9. Um nun zu sehen, ob sich die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlung ändert, wenn nur harte Strahlen auf ein Metall fallen, wurden die in der „65 000 Volt“-Röntgenröhre erzeugten X-Strahlen durch eine Bleischeibe filtriert, so daß unter den auf das Platin auftreffenden Strahlen die weichen sicher fehlten. Es zeigte sich aber kein merklicher Unterschied in der Geschwindigkeit der erzeugten Kathodenstrahlen; die Geschwindigkeit war dieselbe wie im Falle ohne Filtration der Röntgenstrahlen.

#### § 4. Deutung der Versuchsergebnisse.

Um die Entstehung der sekundären Strahlen zu deuten, wäre die einfachste Annahme, daß es die freien Elektronen des entsprechenden Metalles sind, welche durch den auftreffenden Röntgenimpuls beschleunigt werden. Nun hat aber W. Wien gezeigt, daß die Geschwindigkeit der von Röntgenstrahlen sekundär erzeugten Kathodenstrahlen zu groß ist, um durch die beschleunigende Wirkung des von den Röntgenstrahlen herrührenden elektrischen Feldes erklärt zu werden. Wien stellte zuerst in seiner Arbeit „Über die Energie der Kathodenstrahlen im Verhältnis zur Energie der Röntgen- und Sekundärstrahlen“ die Hypothese auf, daß die Energie der sekundären Kathodenstrahlen aus dem Innern der Atome selbst stamme, so daß die Wirkung der Röntgenstrahlen nur eine auslösende sei; durch die X-Strahlen werden die Atome in eine Art radioaktiven Zustand versetzt.

In einer späteren Abhandlung<sup>1)</sup> stellt Wien, indem er die Planck-Einsteinsche Theorie der Strahlung auch auf die Röntgenstrahlen ausdehnt, eine neue Hypothese auf, welche auch geeignet ist, die große Geschwindigkeit der Sekundärstrahlung zu erklären. Nach der Hypothese<sup>2)</sup> sind es die in

1) W. Wien, Gött. Nachr. 1907.

2) Diese Hypothese hat auch Hr. Stark aufgestellt.

den Röntgenstrahlen enthaltenen Energiequanten, welchen die sekundären Kathodenstrahlen ihre Energie verdanken, denn „das Elementarquantum ist diejenige Energiemenge, welche von einem Atom in der Form von Strahlung aufgenommen oder abgegeben wird, um ein Elektron aus dem Atom zu treiben oder in das Atom aufzunehmen.“

Die vorliegenden experimentellen Tatsachen scheinen mir besonders aus folgenden Gründen für die zweite Wiensche Hypothese zu sprechen; sie bilden auch zugleich, falls man die Röntgenstrahlen als Ätherwellen von sehr kleiner Länge betrachtet, eine Stütze für die Lichtquantentheorie. Es ergibt sich nämlich für die Geschwindigkeit der durch Röntgenstrahlen erzeugten Kathodenstrahlen die Gleichung:

$$v = \sqrt{\frac{2hc}{\lambda m}},$$

wobei  $h = 6,548 \cdot 10^{-27}$ ,  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlen,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,  $m$  die Masse des Elektrons ist. Setzt man  $\lambda$  gleich von der Ordnung  $10^{-9}$  cm, so muß notwendig  $v$  von der Ordnung  $10^{-9}$  cm/sec werden, was mit der Beobachtung übereinstimmt.

Man sieht aus der obigen Formel, daß die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen mit der Härte der Röhre ( $\lambda$ ) wachsen muß. Und in der Tat ergaben die Versuche, daß die Maximalgeschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen je nach der Härte der Röntgenröhren zwischen 24000—30000 Volt variiert.

Bekanntlich besitzen die beim photoelektrischen Effekt erzeugten Elektronen Geschwindigkeiten von der Größenordnung  $10^7$  cm/sec. Hat man es bei der Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht und Röntgenstrahlen mit einem radioaktiven Vorgang zu tun, ist die Rolle des Lichtes nur eine auslösende, so erscheint es kaum erklärlich, daß die Geschwindigkeiten der durch Licht und X-Strahlen erzeugten Teilchen so wesentlich voneinander variieren. Nach der Lichtquantenhypothese müssen die „photoelektrischen“ Elektronen eine ca. 1000mal kleinere Geschwindigkeit besitzen, wenn man in die Formel für die Geschwindigkeit die Wellenlänge des ultravioletten Lichtes einsetzt.

Die Maximalgeschwindigkeit der erzeugten Elektronen



scheint nach den Versuchen nicht wesentlich von dem Material abzuhängen, das die Sekundärstrahlen aussendet. Auch das fordert die zweite Wiensche Hypothese.

Geben die im Röntgenstrahl enthaltenen Energiequanten unabhängig voneinander ihre Energie an die absorbierenden Elektronen des getroffenen Körpers ab, so muß natürlich die Geschwindigkeitsverteilung und insbesondere die Maximalgeschwindigkeit der erzeugten Kathodenstrahlen von der Intensität der auffallenden Röntgenstrahlen unabhängig sein, was mit dem Experiment vorzüglich übereinstimmt. Hingegen muß die Menge der aus dem Körper herauskommenden Elektronen unter sonst gleichen Umständen, der Intensität der erzeugenden Röntgenstrahlen, wie es auch die Erfahrung zeigt, proportional sein.

Schließlich möchte ich noch erwähnen, daß das analoge Verhalten der  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -Strahlen in bezug auf Ionisationswirkungen auf Grund der Lichtquantentheorie leicht verständlich ist. Denn nach der Quantenhypothese muß man sich die Energie eines sich fortpflanzenden Röntgenstrahles nicht kontinuierlich über den Raum verteilt denken, vielmehr besteht seine Energie aus einer *endlichen Zahl* von Elementarteilchen, welche als Ganze absorbiert werden. Die Energie der Röntgenstrahlen kann nach dieser Auffassung nicht aus beliebig vielen und beliebig kleinen Teilchen bestehen; die Röntgenstrahlen verhalten sich in energetischer Hinsicht nicht wesentlich verschieden von den materiellen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen. (Vgl. H. W. Bragg, Trans. Roy. Soc. of S. A. p. 94. 1907. Bragg stellt die Hypothese auf, daß die X-Strahlen aus neutralen Teilchen bestehen. Auf die in der Arbeit beschriebenen Versuche hoffe ich in einer nächsten Mitteilung zurückzukommen.)

Was die Zahl der aus dem bestrahlten Körper herauskommenden Elektronen betrifft, wird diese Zahl vom Verhältnis des Absorptionskoeffizienten der Röntgenstrahlen zu dem der Kathodenstrahlen für das entsprechende Material abhängen, und zwar je größer dieses Verhältnis bei einem Körper ist, desto größeren Effekt wird man erwarten. Nun ist für schnelle Kathodenstrahlen und harte Röntgenstrahlen das genannte Verhältnis bei Platin etwa 10mal so groß wie bei Aluminium; die Beobachtungen zeigen auch, daß bei Platin zirka dreimal

so viel Strahlen aus dem getroffenen Körper herauskommen wie bei Aluminium.

Aus demselben Grund ist auch die Abhängigkeit der Intensität der erzeugten Kathodenstrahlung von der Härte der Röntgenröhre leicht zu deuten. Mit zunehmender Härte wird der Absorptionskoeffizient für die Röntgenstrahlen bekanntlich kleiner, die X-Strahlen dringen in sehr tiefe Schichten ein, so daß die ausgetriebenen Elektronen nicht mehr infolge der Absorption an die Oberfläche des Körpers gelangen können.

Die Messungen zeigen, daß um so mehr sekundäre Kathodenstrahlen aus dem Körper herauskommen, je schiefer der Inzidenzwinkel der primären Röntgenstrahlen ist. Diese Tatsache läßt sich analog deuten, wie bei den durch Kathodenstrahlen<sup>1)</sup> erzeugten Elektronen. Die Trennung eines Elektrons vom Atom ist nach der Wien-Starkschen Hypothese mit der Absorption eines Energiequantums verbunden. Die auffallenden Röntgenstrahlen behalten sicherlich zum großen Teil auch innerhalb des Körpers ihre ursprüngliche Richtung, sie werden daher bei normaler Inzidenz in tiefe Schichten eindringen, während sie bei streifender Inzidenz schon in den äußersten Schichten absorbiert werden. Die bei senkrechter Inzidenz der Röntgenstrahlen ausgetriebenen Elektronen entstehen dann auch in tiefen Schichten des bestrahlten Körpers, und ein Teil wird gar nicht mehr an die Oberfläche des Körpers kommen, sondern schon im Innern absorbiert werden.

Es zeigte sich, daß die kleinste zur Messung gelangende Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen von der Härte der Röntgenstrahlen unabhängig ist; auch bei der Verwendung von durch Blei filtrierte Röntgenstrahlen trat keine Änderung ein. Daraus kann man schließen, daß die langsameren sekundären Kathodenstrahlen nicht nur durch die in einem X-Strahlenbündel immer enthaltenen weichen Strahlen, sondern auch durch die sekundären schnellen Kathodenstrahlen erzeugt werden.

#### **Zusammenfassung.**

Beim Auftreffen von Röntgenstrahlen auf einen Körper werden neben den sekundären Röntgenstrahlen auch Kathoden-

1) J. Laub, l. c.

strahlen erzeugt, deren Menge desto größer ist, je größer die Dichte des betreffenden Körpers ist. Die Intensität der sekundären Kathodenstrahlen hängt sowohl von der Intensität wie auch von der Härte der primären Röntgenstrahlen ab; es ist auch ferner eine Abhängigkeit von dem Inzidenzwinkel der primären X-Strahlen vorhanden, analog wie bei den Kathoden- und Kanalstrahlen. Die Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen wächst mit der Härte der erzeugenden Röntgenstrahlen, hingegen ist sie unabhängig von der Intensität. Die Messungen wurden bei Platin, Ruß und Aluminium ausgeführt. Die erhaltenen Resultate scheinen für die Lichtquantenkonstitution der Röntgenstrahlen zu sprechen.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Geheimrat Wien für die vielen Anregungen, wie auch für das große Interesse zu danken, welches er stets meinen Untersuchungen entgegenbringt.

Würzburg, Physik. Inst., im März 1908.

(Eingegangen 3. Juni 1908.)

*Anmerkung bei der Korrektur:* Aus einer mir soeben zugesandten Abhandlung „H. W. Bragg und J. P. V. Madsen, An experimental investigation of the nature of  $\gamma$ -rays“ (Trans. Roy. Soc. of S. A. May 1908) ersehe ich, daß die Herren Bragg und Madsen behaupten, die Wiensche Hypothese (Gött. Nachr. 1907) über die Entstehung der Kathodenstrahlen beim Auftreffen von X-Strahlen auf einen Körper setze voraus, daß die Energie des sekundären Elektrons aus dem Innern des Atoms stamme. Ich möchte darauf hinweisen, daß die von den Herren Bragg und Madsen geäußerte Ansicht offenbar auf einem Mißverständnis beruht. Denn nach der Lichtquantenhypothese verdanken die sekundären Kathodenstrahlen ihre Energie den in dem X-Strahlenbündel enthaltenen Energiequanten, und liegt doch gerade diese Anschauung der für die Geschwindigkeit der sekundären Elektronen abgeleiteten Gleichung:

$$v = \sqrt{\frac{2hc}{\lambda m}}$$

zu grunde.

### 3. Über den wesentlichen Einfluß von Spuren nitroser Gase auf die Kondensation von Wasserdampf; von *Erich Pringal*.

(Aus der Marburger Dissertation vom 24. Januar 1908, mit einigen  
Zusätzen.)

Alle Fälle, in denen eine Kondensation von Wasserdampf stattfindet, lassen sich zwanglos in zwei Gruppen teilen: die freiwilligen und die erzwungenen Kondensationen.

Unter „freiwilliger Kondensation“ soll dabei diejenige verstanden werden, welche bereits ohne Übersättigung des Wasserdampfes in bezug auf reines Wasser eintritt, während mit „erzwungener Kondensation“ diejenige bezeichnet werden soll, welche erst erfolgt, nachdem auf irgend eine Weise eine, wenn auch vielleicht geringe, Übersättigung hervorgerufen ist. Als Beispiel für die erzwungene Kondensation können der Tau und der gewöhnliche atmosphärische Nebel dienen, die beide erst auftreten, nachdem durch Abkühlung der Luft der Druck des in ihr enthaltenen Wasserdampfes ein wenig unter den Sättigungsdruck gesunken ist. Experimentell wird die erzwungene Kondensation u. a. hervorgerufen durch adiabatische Druckerniedrigung. Zu den freiwilligen Kondensationen dagegen gehören z. B. die Nebel, welche hygroskopische Dämpfe wie Schwefelsäureanhydrid ( $\text{SO}_3$ ) oder Salpetersäureanhydrid ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) in Berührung auch mit in bezug auf reines Wasser nicht gesättigter Luft hervorrufen.

Unter Berücksichtigung der Arbeiten von Coulier und Maskart, Aitken, J. Kiessling, R. v. Helmholtz, C. T. R. Wilson u. a. (Zitate vgl. die Dissertation) können wir daher folgendes Schema aufstellen:

Tabelle I.

<i>Erzwungene Kondensation tritt ein in</i>	staubhaltigen Gasen	unterhalb der Ionengrenze
	staubfreien, ionisierten Gasen	von der Ionengrenze ab
	staub- und ionenfreien Gasen	erst bedeutend oberhalb der Ionengrenze
<i>Freiwillige Kondensation tritt ein in</i>	Gasen, welche hygroskopische Substanzen enthalten	schon in ungesättigter oder eben gesättigter Atmosphäre

Hierbei ist unter „Ionengrenze“ diejenige adiabatische Entspannung verstanden, bei welcher die Kondensation an den Ionen einsetzt. In Luft, Sauerstoff und Stickstoff ist dazu eine Druckerniedrigung von etwa 15 cm Quecksilber erforderlich, in Wasserstoff eine solche von ungefähr 21 cm, wenn die betreffende Gasatmosphäre mit Wasserdampf gesättigt ist.

#### Frühere Untersuchungen.

Meine Untersuchungen bezweckten die definitive Lösung einiger Fragen, welche bei der Arbeit von E. Barkow<sup>1)</sup> aufs neue aufgetaucht waren, nämlich der Frage nach der kondensierenden Wirkung des Ozons und derjenigen nach der Rolle, welche hierbei die Oxyde des Stickstoffs spielen. Bei seinen Versuchen über die Wirkung, welche Ozon auf die Kondensation von Wasserdampf ausübt, hatte E. Barkow schon beim Einleiten des ozonisierten Sauerstoffs in das Versuchsgefäß eine freiwillige Kondensation erhalten. Die Stärke der freiwilligen Nebelbildung schwankte je nach der Menge des in das Gefäß eingelassenen Ozons. War nur wenig davon eingetreten, so war der Nebel so fein, daß er nur mit gesammeltem Bogenlicht wahrgenommen werden konnte. Diesen Nebel nannte E. Barkow „blauen Nebel“; da seine Färbung aber nicht ausgesprochen blau ist, sondern mit ebensoviel Recht als grau-weiß bezeichnet werden kann, soll dieser Nebel im folgenden, um allen Mißverständnissen vorzubeugen, „feiner

1) E. Barkow, Diss. Marburg 1906; Ann. d. Phys. 23. p. 317. 1907.

Dunst“ genannt werden. Bei Einleitung größerer Mengen Ozons wurde der Nebel immer dichter und erfüllte schließlich das Gefäß in mächtigen, auch bei Tageslicht sichtbaren, weißlich-grauen Wolken.

Wurde das Gas in dem Gefäß sich selbst überlassen, so setzte sich zwar der leicht sichtbare Nebel im Verlaufe einiger Stunden, es blieb aber stets ein feiner Nebel zurück von der Art, wie er beim Einlassen von wenig Ozon aufgetreten war. Er bestand aus sehr kleinen Tröpfchen, wie man in gesammeltem Bogenlicht direkt sehen und aus dem Fehlen jeglicher Beugungserscheinungen schließen konnte. Er besaß keine merkliche Fallgeschwindigkeit und hielt sich unter Umständen mehrere Tage lang.

Wollte man das selbständige Sichsetzen des feinen Nebels nicht abwarten, sondern schlug ihn mit einer Expansion unter Vergrößerung der Tropfen nieder, so trat er sehr häufig wieder in derselber Stärke auf, wenn nach der Entspannung neues, nicht ozonisiertes Gas (Luft oder Bombensauerstoff) in das Gefäß geleitet wurde. Belichtung mittels Sonnen- oder Bogenlichtes begünstigte diesen Vorgang, obwohl durch die Glaswände des Ballons die ultravioletten Strahlen nicht hindurchdrangen.

Auf Grund seiner Untersuchungen schloß nun E. Barkow<sup>1)</sup>, daß diese freiwillige Nebelbildung, dieser „feine Dunst“, nicht durch Ozon an sich, sondern durch die Bildung von Stickoxyden veranlaßt sei. Zugleich äußerte er die Vermutung, die Bildung dieser Stickoxyde möchte vielleicht erst in dem Nebelgefäße stattfinden, indem das Ozon den ihm infolge der Unreinheit des benutzten Sauerstoffs beigemengten Stickstoff noch nachträglich zu oxydieren vermöge. Diese Punkte aufzuklären, war meine Aufgabe.

Die Frage, ob reines Ozon die Kondensation von Wasserdampf begünstige, war zwar auch schon früher aufgeworfen worden, hatte aber, ebenso wie diejenige nach seiner oxydierenden Wirkung auf Stickstoff, von den verschiedenen Forschern verschiedene Beantwortung gefunden. Während M. E. Maskart<sup>2)</sup>

1) E. Barkow, Diss. Marburg 1906. p. 40, 46, 52; Ann. d. Phys. 23. p. 340 bzw. 332. 1907.

2) Zitate vgl. meine Dissertation.

und G. Meissner<sup>1)</sup> sich auf Grund ihrer Versuche für eine direkte, die Kondensation begünstigende Wirkung ozonisierten Sauerstoffs ausprechen zu müssen glaubten, waren R. v. Helmholtz und F. Richarz<sup>2)</sup> sowie J. S. Townsend<sup>3)</sup> zu dem entgegengesetzten Ergebnis gekommen. Ebenso stehen sich die Ergebnisse der Untersuchungen von G. Meissner und L. Carius<sup>1)</sup> über die Oxydation des Stickstoffs gegenüber. Carius bestreitet eine solche, während Meissner sie nachgewiesen zu haben glaubt.

Sollte sich eine direkte Lösung dieser Frage infolge der schwierigen Beschaffung ausreichender Mengen völlig reinen Sauerstoffs als unmöglich erweisen, so sollte wenigstens die Frage geklärt werden, ob die Anwesenheit von Stickstoff bzw. dessen Oxyden für die Entstehung des Nebels von wesentlicher Bedeutung sei, und zwar sollte dies auf dem Wege geschehen, daß der Sauerstoff fortschreitend immer mehr von den Spuren beigemengten Stickstoffs befreit wurde.

### Eigene Untersuchungen.

#### I. Versuche über sofortige Wirkung ozonisierter Gase.

Die Versuchsanordnung ist im wesentlichen die bereits von E. Barkow benutzte der adiabatischen Entspannung.<sup>4)</sup>

Die bei den Kondensationen entstehenden Nebel wurden beobachtet, indem man entweder durch sie gegen eine in einer Entfernung von etwa  $4\frac{1}{2}$  m aufgestellte Lichtquelle (Gasglühlicht) blickte, oder das Gefäß durch eine seitlich aufgestellte Bogenlampe belichtete, falls der Nebel für die erste Art der Beobachtung zu schwach war.

Bei der Frage, ob Ozon die Nebelbildung begünstigt, ist die Hauptschwierigkeit die Beschaffung der nötigen Mengen völlig reinen Sauerstoffs. Derartige Mengen eines völlig reinen Gases, wie sie zu den Versuchen notwendig sind, sind umständlich herzustellen und können nicht in Gasometern aufgesammelt werden, weil sonst das hierbei benutzte Sperrwasser

1) Zitate vgl. meine Dissertation.

2) R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Wied. Ann. 40. p. 167, 175, 194, 195. 1890.

3) J. S. Townsend, Proc. Phil. Soc. Cambr. 10. p. 52. 1899.

4) E. Barkow, Ann. d. Phys. 23. p. 318. 1907.



neue Verunreinigungen in dem Gas verursacht. Das Gas direkt aus dem Entwicklungsapparat in das Nebelgefäß zu leiten, war aber, der stets schwer zu regulierenden Gasentwicklung wegen, nicht wohl durchführbar.

Nun hatte aber E. Warburg<sup>1)</sup> mit Sicherheit nachgewiesen, daß nitrose Gase in Gegenwart von Ozon leicht in verdünnter, 0,2 proz. Natronlauge absorbiert werden. Es wurde daher versucht, auf diese Weise den zur Verfügung stehenden Sauerstoff möglichst weitgehend zu reinigen.

#### a) Vorversuche mit Luft.

Um schrittweise vorzugehen wurde erst ein Versuch mit atmosphärischer Luft ohne Vorsetzen von Natronlauge angestellt. Die Versuchsanordnung wurde dabei so getroffen, daß die Luft auf folgendem Wege in das Nebelgefäß gesogen wurde:

Sie durchstrich erst ein Wattefilter, dann eine zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllte Waschflasche, die zugleich als Abschluß des nun folgenden Ozonisators (nach Berthelot) nach dieser Seite hin diente. Auf der anderen Seite schloß sich an den Ozonisorator eine etwa 1 m lange Glasröhre von ungefähr  $1\frac{1}{2}$  cm Durchmesser, welche bei diesem Versuch leer blieb, später aber soweit wie möglich mit verdünnter Natronlauge gefüllt wurde. Nach Passieren eines zweiten Glaswollefilters, das eingesetzt war, um das Mitreißen von Wassertropfchen bei den späteren Versuchen zu verhindern, gelangte die Luft endlich in das Nebelgefäß. Das Waschrohr war an beiden Seiten nahezu rechtwinkelig in die Höhe gebogen, um ein Mitreißen der Flüssigkeit zu verhindern.

Hinzuzufügen ist noch, daß vor dem zweiten Filter ein Glashahn eingesetzt und über ihm ein seitliches Ansatzrohr angeschmolzen war, das durch einen Hahn verschlossen werden konnte. Durch entsprechende Stellung der Hähne konnte auf diese Weise das Nebelgefäß entweder mit dem Ozonisorator oder mit der Außenluft in Verbindung gebracht werden. Außerdem konnten die aus dem Ozonisorator kommenden Gase ohne Passieren des Nebelgefäßes in die Luft bzw. einen beliebigen anderen Apparat geleitet werden.

1) E. Warburg u. G. Leithäuser, Ann. d. Phys. 20. p. 748. 1906.

Nachdem das Nebelgefäß durch wiederholtes Durchleiten nicht ozonisierter reiner Luft durch den Apparat „kernfrei“ gemacht war, so daß Kondensationen unterhalb 15 cm Druckerniedrigung nicht mehr eintraten, wurde der Ozonisator in Tätigkeit gesetzt und ozonisierte Luft in den Ballon gesogen.

Dichte Nebelwolken, die sich an der Einströmungsöffnung des Nebelgefäßes bildeten, zeigten den Einfluß des Ozonisierens. Sie erfüllten beim Einleiten größerer Mengen Ozons das Gefäß in solcher Stärke, daß das Gasglühlicht, mit welchem die Nebel durchstrahlt wurden, beträchtlich geschwächt wurde.

Ließ man nur wenig Ozon eintreten, so verteilte sich der Nebel alsbald im ganzen Gefäß und sah in kräftiger Beleuchtung (mit gesammeltem Bogenlicht) grau-weiß aus.

Daß infolge der bereits vorhandenen freiwilligen Nebelbildung schon die geringste Expansion eine Verstärkung des Nebels hervorrief, versteht sich von selbst.

Traf nun die Vermutung E. Barkows zu, daß sich dieser feine Nebel an Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen niederschlägt, nicht aber an Ozon, so mußte mit zunehmender Reinheit bzw. Stickstofffreiheit des Sauerstoff-Ozongemisches die freiwillige Nebelbildung abnehmen und schließlich ganz unterbleiben. Die Natronlauge bot ein indirektes Mittel zur Reinigung von Stickstoffoxyden, und der „feine Dunst“ — die Barkowsche Annahme als richtig vorausgesetzt — ein Kriterium der erreichten Reinheit, welche sonst nur schwer festzustellen gewesen wäre, da sämtliche Reagenzien auf Stickoxyde gleichzeitig auch auf Ozon ansprechen.

Es wurde deshalb nunmehr das Waschrohr soweit als möglich mit verdünnter Natronlauge gefüllt und dann ozonisierte Luft in das vorher wieder kernfrei gemachte Nebelgefäß gesaugt. Sogleich zeigte sich der Einfluß der Lauge. Es trat zwar auch hier freiwillige Nebelbildung auf, aber in wesentlich geringerem Maße wie bei dem vorigen Versuch. Selbst beim Einleiten *großer* Mengen ozonisierter Luft zeigte sich nur eine schwache freiwillige Nebelbildung, wie sie bei Versuchen mit *nicht* durch Lauge geleiteter ozonisierter Luft schon auftritt, wenn nur *geringe* Mengen derselben in das Gefäß gesogen werden. — Eine dichte, auch bei Tageslicht oder Gaslicht sichtbare, freiwillige Nebelbildung trat nicht mehr auf.

Bei Expansionen genügte auch hier die geringste Druckerniedrigung zu einer Verstärkung der Nebelbildung, wie bei Vorhandensein freiwilliger Kondensation zu erwarten war.

Da in der Vorlage mit Natronlauge nach Warburg alle in dem Ozonisator gebildeten nitrosen Gase absorbiert werden mußten (vgl. auch p. 738), so konnte bei diesen Versuchen — vorausgesetzt, daß aller dem Sauerstoff beigemischte Stickstoff in nitrose Verbindungen verwandelt wurde —, nur Ozon in das Nebelgefäß gelangen. Es könnte daher doch scheinen, als ob das Ozon das die Nebelbildung begünstigende Agens sei und nicht nitrose Gase. Das Nebelgefäß enthielt jedoch anfänglich noch gewöhnliche Luft, und es war deswegen die Möglichkeit denkbar, daß das Ozon nachträglich noch den in dem Ballon enthaltenen Stickstoff zu oxydieren und so zur Bildung neuer nitroser Gase beizutragen vermöge. Es mußte daher versucht werden, in dem Nebelgefäß ein völlig stickstoff-freies Gas zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde — immer unter der Voraussetzung, daß eventuell aller in der Luft enthaltene Stickstoff in dem Ozonisator und der Lauge entfernt werde — das Gefäß abwechselnd bis etwa 40 cm unter Atmosphärendruck ausgepumpt und mit neuer „gereinigter“, d. h. durch die Lauge gegangener, ozonisierter Luft gefüllt.

Als sich auch nach etwa 250 maliger Wiederholung dieses Verfahrens keine Änderung in der Nebelbildung zeigte, wurde der Versuch abgebrochen.

Die in dem Nebelgefäß anfänglich vorhandene stickstoff-haltige Luft war durch diese vielen Evakuationen sicher entfernt, trotzdem aber gestatten die Versuchsergebnisse keinen sicheren Schluß, ob Ozon oder nitrose Gase die Nebelbildung hervorriefen. Denn es war leicht möglich, daß in dem Ozonisator keine vollkommene Oxydation des in der Luft enthaltenen Stickstoffs stattfand, und daß infolgedessen neben dem Ozon immer auch Stickstoff in das Nebelgefäß gelangte. Dieser Stickstoff konnte dann vielleicht von dem Ozon in nitrose Verbindungen verwandelt werden und so die beobachtete Nebelbildung hervorrufen. Es war daher erforderlich, die Versuche mit reinerem Sauerstoff fortzusetzen.

## b) Versuche mit Sauerstoff.

## 1. Gewöhnlicher Bombensauerstoff.

Es wurde zuerst Sauerstoff der vereinigten Sauerstoffwerke in Berlin benutzt, welcher bis zu  $9\frac{1}{2}$  Volumprozent Stickstoff enthält.<sup>1)</sup>

Die Versuche wurden mit *einem* Ozonisator und *einer* Röhre mit Natronlauge begonnen, ganz wie bei den Luftversuchen. Versuche mit Sauerstoff ohne die Lauge erübrigten nach den Untersuchungen von E. Barkow.

Vor Beginn des Ozonisierens wurde erst so lange Sauerstoff durch den Apparat geschickt, bis die Luft wenigstens annähernd aus ihm verdrängt war. Dann erst wurde mit dem Ozonisieren begonnen und immer nur ozonisiertes Gas in das Nebelgefäß geleitet. Diese Versuche ergaben aber nur eine geringe Änderung der Erscheinung gegenüber dem unter gleichen Bedingungen angestellten Luftversuch. Der sich freiwillig bildende feine Nebel zeigte zwar eine kleine Abnahme, war aber noch immer sehr dicht und ohne weiteres zu sehen.

Es wurden daher noch zwei Ozonisatoren mit den zugehörigen Röhren mit Natronlauge vorgesetzt, um das Gas öfter dem Einfluß einer stillen Entladung auszusetzen und so eine stärkere Stickstoffoxydation zu erreichen. Dies hatte nur eine ganz geringe weitere Abnahme der freiwilligen Kondensation zur Folge. Zur Verstärkung der Wirkung wurden noch vier Ozonisatoren mit Waschröhren vorgesetzt. Einen merklichen Einfluß gegenüber den drei vorher benutzten ergaben diese sieben Ozonisatoren nicht mehr. Es wurde deshalb zu Versuchen mit reinerem Sauerstoff übergegangen. Als solcher erwies sich der elektrolytisch hergestellte „Medizinische Sauerstoff“ von F. Hellige & Co. in Freiburg i. Br.

## 2. Elektrolytischer Bombensauerstoff.

Da bereits die sieben Ozonisatoren aufgestellt waren, wurde dieser Sauerstoff immer durch alle sieben hindurchgeschickt, nicht auch wie der früher benutzte nur durch einen Teil derselben. Auch wurden die Ozonisatoren dieses Mal

1) Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 4. Heft 2. p. 131. 1905.

von Anfang an in Tätigkeit gesetzt, um nicht die durch die früheren Versuche immerhin erzielte Reinheit wieder aufgeben zu müssen.

Bei diesem elektrolytischen Sauerstoff hatte etwa fünf Wochen lang wiederholtes Einfüllen, entsprechend ca. vierhundertmaliger Druckerniedrigung um ca. 40 cm. den Erfolg, daß die freiwillige Nebelbildung allmählich abnahm und schließlich völlig ausblieb.

Was die erzwungene Kondensation betrifft, so bewirkte, solange die freiwillige Nebelbildung vorhanden war, natürlich schon die geringste Druckerniedrigung eine verstärkte Nebelbildung. Auch als der „feine Dunst“ nicht mehr auftrat, zeigte sich letztere zunächst nicht merklich vermindert. Nach einer längeren Fortsetzung der Versuche konnten jedoch immerhin drei bis vier Evakuationen von etwa 10 cm hintereinander, d. h. nur unterbrochen durch die zur Einleitung neuen Ozons erforderliche Zeit, vorgenommen werden, ohne daß eine stärkere Nebelbildung erfolgte. Die sich zeigenden Tröpfchen waren nur mit gesammeltem Bogenlicht wahrnehmbar, während bei früheren Versuchen die erzwungenen Kondensationen stets so stark gewesen waren, daß sie schon bei Durchsicht gegen Gaslicht deutlich sichtbar waren.

Wurden weitere Expansionen vorgenommen, so trat wieder bei Gaslicht sichtbare Kondensation ein, doch konnte eine wesentliche Steigerung in der Stärke dieser Nebel mit zunehmender Zahl der Expansionen nicht festgestellt werden. Eine Erklärung dieser Erscheinung ist p. 737 ff. versucht.

Als eine weitere Fortsetzung keine neuen Ergebnisse mehr versprach, wurden die Versuche nach mehrmonatlicher Dauer abgebrochen.

#### c) Erörterung der Ergebnisse.<sup>1)</sup>

Die Versuche ergaben also kurz zusammengefaßt folgendes: Je reiner, d. h. stickstofffreier, der benutzte Sauerstoff von Anfang an war, und je mehr eine Herabsetzung der in ihm noch enthaltenen Stickstoffmengen durch Absorption der in den Ozonisatoren gebildeten nitrosen Gase gelang, desto mehr

1) Vgl. dazu Tab. II, folgende Seite.

nahm mit zunehmender Reinheit des Ozons die Dichte des spontan sich bildenden wie des bei Expansionen auftretenden Nebels ab.

Tabelle II.

Versuche mit Ozon.

Gas (ozonisiert)	Zahl der Ozonisatoren bzw. Röhren mit Lauge	Freiwillige Kondensation	Erzwungene Kondensation
Luft (mit nitros. Gasen)	1 (Röhre leer)	sehr stark	sehr stark
Luft (denitrosiert)	1	stark	stark
Gewöhnl. Bombensauerstoff (denitrosiert)	1	etwas schwächer	
	3	noch etwas schwächer	
	7	nicht merklich schwächer	
Elektrolyt. Bombensauerstoff (denitrosiert)	7	anfangs nicht noch schwächer	
	7	später keine freiwillige Kondensation	sehr gering

Daraus geht wohl mit Sicherheit hervor, daß der bei Benutzung unreinen Sauerstoffs auftretende Nebel sich wenigstens der Hauptsache nach an nitrosen Gasen niederschlägt. Denn es wäre anderen Falles nicht einzusehen, warum er unter sonst völlig gleichen Versuchsbedingungen gerade dem Stickstoffgehalt des Sauerstoffs entsprechend zu- oder abnehmen sollte. Dies war aber ja tatsächlich der Fall, indem mit jedem Übergang zu besserem Sauerstoff (Luft-Bombensauerstoff-elektrolytischer Sauerstoff) eine Abnahme der freiwilligen wie auch infolgedessen der nachfolgenden erzwungenen Nebelbildung verbunden war. Einen weiteren Beweis für diese Ansicht vgl. p. 738 ff.

Es soll aber damit keineswegs gesagt sein, daß nur nitrose Gase es sind, durch deren Bildung die Kondensation hervorgerufen wird, und daß nicht auch andere Verbindungen in dem Gefäß entstehen, welche sich an der Nebelbildung direkt oder

indirekt beteiligen, wie z. B. das von C. T. R. Wilson vermutete Wasserstoffsuperoxyd. R. v. Helmholtz u. F. Richarz<sup>1)</sup>, sowie neuerdings E. Barkow<sup>2)</sup> haben zwar bei ihren Versuchen eine kondensierende Wirkung fertigen Wasserstoffsuperoxydes nicht feststellen können, doch wäre es immerhin möglich, daß bei der Bildung dieses Gases auftretende instabile Zwischenprodukte, etwa Atomgruppen H-O- oder H-O-O (vgl. dazu: R. v. Helmholtz und F. Richarz, l. c. p. 191, sowie K. Schaum, Sitzungsber. d. Ges. z. Beförd. d. ges. Naturw., Marburg 1907. Nr. 7; sowie auch O. Mumm, Zeitschr. f. phys. Chem. 59. p. 459. 1907), eine solche auszuüben vermöchten.

Jedenfalls dürfte die Annahme berechtigt sein, daß völlig reines Ozon an sich in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre reinen Sauerstoffs in keiner Weise die Kondensation begünstigt. Diese Annahme, für die ein direkter Beweis leider nicht erbracht werden konnte, stützt sich auf die mit elektrolytischem Sauerstoff erhaltenen, eben erwähnten Ergebnisse, auf welche hier nochmals hingewiesen sei, nämlich:

1. das schließliche Ausbleiben der freiwilligen Nebelbildung, und

2. die bedeutende Herabsetzung der bei Evakuationen sich bildenden Nebel, indem nach etwa zwei Monate langer „Reinigung“ drei bis vier Expansionen im elektrolytischen ozonisierten Sauerstoff hintereinander vorgenommen werden konnten, ohne daß eine bei Gaslicht wahrnehmbare Kondensation eintrat.

Die allmähliche Wiederzunahme der Nebelbildung bei aufeinander folgenden Expansionen ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß mit jedem neuen Einleiten von Ozon auch neue, wenn auch ungemein wenige, von der Lauge nicht absorbierte Kondensationskerne in das Gefäß gelangten, die nicht Zeit hatten, sich zu setzen, oder daß sich immer neue Kerne in ihm bildeten (vgl. p. 740), die bei der nächsten Entspannung nicht alle ergriffen wurden, so daß eine stete Anreicherung von Kernen in dem Gefaße stattfand. Diese mußten dann naturgemäß eine Steigerung der Evakuationsnebel bewirken. Zur sichtbaren freiwilligen Nebelbildung haben diese Kerne

1) R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Wied. Ann. 40. p. 161. 1890.

2) E. Barkow, Diss. Marburg 1906. p. 52.



aber nicht mehr ausgereicht, nachdem der „feine Dunst“ einmal verschwunden war.

Eine der Vollständigkeit wegen angestellte Untersuchung über den Einfluß eines statischen Feldes auf den „feinen Dunst“ ergab keinerlei Einwirkungen; er enthält also keine geladenen Tröpfchen.

## II. Untersuchungen über die nachträgliche Wirkung fertigen Ozons.

In dem vorhergehenden Abschnitt ist die Behauptung aufgestellt und bereits als sehr wahrscheinlich erwiesen, daß der bei diesen Versuchen auftretende Nebel sich vor allem an nitrosen Gasen niedergeschlagen habe. Nun war aber die das Nebelgefäß mit dem letzten Ozonisator verbindende Röhre mit verdünnter Natronlauge gefüllt, mußte also alle in diesem Ozonisator gebildeten nitrosen Gase absorbieren, so daß nur Sauerstoff, Ozon und der auf dem Wege von der Bombe bis zum Gefäß vielleicht nicht entfernte Stickstoff in dieses eintraten. Es erscheint also schwierig, den letzten Rest sofortiger und die allmählich wieder auftretende nachträgliche Wirkung in derselben Weise zu erklären.

Soll sich der Nebel trotzdem auch in diesem Falle der Hauptsache nach an nitrosen Gasen niedergeschlagen haben, so können diese nicht fertig aus den Ozonisatoren in das Gefäß gekommen sein, sondern müssen sich erst in diesem oder auf dem kurzen Wege zwischen der letzten Waschröhre und dem Ballon gebildet haben. Nun ist aber, wie bereits erwähnt, nicht sicher festgestellt, ob fertiges Ozon den Stickstoff der Luft anzugreifen vermag (vgl. p. 729). Man könnte einwenden, es möchten die in dem letzten Ozonisator gebildeten nitrosen Gase nicht alle in der Lauge absorbiert worden sein. Selbst diese Möglichkeit zugegeben, war doch der bei den Versuchen mit Luft oder gewöhnlichem Bombensauerstoff, auch bei denjenigen mit elektrolytischem Sauerstoff in den ersten Wochen auftretende „feine Dunst“ viel zu dicht, als daß nicht sehr große Mengen nitroser Gase die Lauge hätten ungehindert passieren müssen. Dies war aber nach den Dimensionen der Vorlage und bei der außerordentlichen Langsamkeit des Durchleitens ausgeschlossen. Zur Vorsicht wurde das Gas auch noch direkt auf Stickoxyde untersucht, indem es nach Passieren

der letzten Waschröhre mittels der Abzweigung durch eine Flasche mit Ferrosulfat geleitet wurde. Selbst nach sechsstündigem Durchleiten zeigte sich nicht die geringste für Stickoxyde charakteristische dunkelbraune Färbung.<sup>1)</sup>

Es ist daher wohl nur die Erklärung möglich, daß das Ozon den beim Durchleiten durch den Apparat nicht entfernten Stickstoff nachträglich anzugreifen vermag.

Dies scheint auch folgender Versuch zu bestätigen. Es wurde oben erwähnt, daß die freiwillige Nebelbildung schließlich unterblieb (p. 735). Daraus wurde auf eine Abnahme des Stickstoffgehaltes des in dem Gefäß befindlichen Gases geschlossen. Vermochte nun das Ozon den Stickstoff tatsächlich anzugreifen, so mußte auch der „feine Dunst“ wieder auftreten, sobald Stickstoff in das Gefäß eingelassen wurde. Es wurde deshalb das Nebelgefäß ungefähr zur Hälfte mit ozonisiertem Sauerstoff gefüllt, der den üblichen Weg durch die Ozonisatoren zurückgelegt hatte. Darauf wurde das Induktorium abgestellt, um kein den Versuch vielleicht beeinflussendes Wechselfeld in der Nähe zu haben, und alsdann auf dem Seitenwege der freien Atmosphäre entnommene Luft eingeleitet. Zur Reinigung von Staub mußte die Luft erst ein Glaswollefilter durchstreichen und zur Entfernung vielleicht in ihr enthaltener hygroskopischer Substanzen eine Flasche mit verdünnter wässriger Ferrosulfatlösung. Wurde das Gasgemisch einige Zeit sich selbst überlassen, so bildete sich tatsächlich ein ziemlich starker „feiner Dunst“ aus. Die zu seiner Bildung erforderliche Zeit schwankte aus nicht ersichtlichen Gründen zwischen wenigen Minuten und mehreren Stunden. Belichtung *allein* (vgl. p. 729) war hierfür jedenfalls nicht ausschlaggebend, obwohl sie nach den Versuchen von Barkow dabei eine wichtige Rolle spielt.

Dasselbe Resultat ergaben Versuche mit Zutritt von Stickstoff, der in der allgemein üblichen Weise aus Kaliumbichromat, Ammoniumnitrat und Natriumnitrit hergestellt und zur Befreiung von Stickoxyden durch Ferrosulfat geleitet war.<sup>2)</sup>

1) Vgl. z. B. Erdmann, Lehrb. d. anorg. Chem. p. 619. 1898.

2) Da es *hier* nicht darauf ankam, gleichzeitig vorhandenes Ozon passieren zu lassen, konnte das alte, bequemere Verfahren der Denitrierung mit Ferrosulfat benutzt werden.

Das Wasser des zum Auffangen des Stickstoffs dienenden Gasometers war vorher ausgekocht und ausgepumpt, um die darin absorbierten Gase zu entfernen. Die Nebelbildung war in diesem Falle etwas stärker als bei den Versuchen mit Zutritt von Luft. Dies ist wohl auf den reichlicheren Zutritt von Stickstoff zurückzuführen. Daß nicht das Eintreten nitroser Gase in das Gefäß die Ursache der verstärkten Nebelbildung sein konnte, bewies die vollkommen unveränderte Farbe der zwei zwischen Gasometer und Nebelgefäß bei Einleiten des Stickstoffs eingeschalteten Flaschen mit Ferrosulfatlösung. Auf alle Fälle aber ist dieser Einwand bei den mit Luft angestellten Versuchen nicht zulässig.

Aus den Versuchen scheint somit hervorzugehen, daß Ozon den Stickstoff in Gegenwart von Wasser anzugreifen vermag<sup>1)</sup> und daß auch hier nitrose Gase es sind, welche die freiwillige Kondensation, den „feinen Dunst“, sowie auch die nachfolgenden erzwungenen Kondensationen bei geringer Übersättigung unterhalb der Ionengrenze hervorrufen.

### III. Versuche über den Einfluß des Wechselfeldes auf die Kondensation.<sup>2)</sup>

#### a) Wechselfeldelektroden außerhalb des Gefäßes.

Im Anschluß an diese Untersuchungen wurden noch Versuche über die Einwirkung eines Wechselfeldes auf die Kondensation des Wasserdampfes in Luft, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff angestellt.

Benutzt wurde zuerst die schon von E. Barkow verwandte Anordnung.<sup>3)</sup> Das Nebelgefäß wurde zwischen zwei Metallplatten gebracht, die an Holzklötzen befestigt und gut isoliert aufgestellt waren. Der Plattenabstand betrug 17 cm, die Schlagweite des Induktors gegen 12 cm; als Unterbrecher diente ein Wehneltunterbrecher.

1) Vgl. hierzu weiter unten, p. 749, die Bemerkung unter 3) und F. Richarz, *Marb. Sitzungsber.* p. 81. 1908.

2) Vgl. dazu Tab. III.

3) E. Barkow, *Diss. Marburg* 1906. p. 19; *Ann. d. Phys.* 23. p. 321. 1907.

Tabelle III.  
Versuche mit Wechselfeld.

Nr.	Gas	Elektroden außerhalb des Apparates				Elektroden im Apparat	
		Wechselfeld I Kurze Dauer	(Funken nicht ausgeschl.) Lange Dauer	Wechselfeld II Kurze Dauer	(Paraffinplatten) Lange Dauer	Wechselfeld III Kurze Dauer	Lange Dauer
1	Luft	Nur erzwungene Kondensation	Auftreten spon- taner Nebel- bildung vom Charakter des feinen Dunstes	Ohne Einfluß	Nach mehrstünd. Elektrisieren er- zwungene Kon- densation von wenigen Tropfen	Nur erzwungene Kondensation	kräftig
2	Elektro- lytischer gereinigter Sauerstoff	Nur erzwungene Kondensation	Spontane Nebel- bildung, aber von and. Charakter u. erst nach läng- er Elektrisieren als bei Luft	Ohne Einfluß	Mehrstündiges Elektrisieren ohne merklichen Einfluß	Nicht untersucht	
3	Stickstoff	Nur erzwungene Kondensation	Spontane Nebel- bildung von ähn- lichem Charakter wie bei Sauer- stoff	Ohne Einfluß	Mehrstündiges Elektrisieren ohne merklichen Einfluß	Nur erzwungene Kondensation gering, aber schwächer als bei Luft	stärker, aber schwächer als bei Luft
4	Wasserstoff		Nicht untersucht worden				Nur erzwungene Kondensation, nur sehr wenige Tropfen; häufig überhaupt keine Kondensation

Nach Ingangsetzen des Induktoriums gingen zwischen den Platten und den ihnen zunächstliegenden Teilen des Nebelgefäßes zahlreiche Lichtbüschel über. Im Innern des Gefäßes konnte ich anfänglich keinerlei Lichterscheinung bemerken. Genauere Beobachtung ergab jedoch, daß auch im Innern des Glasballons kleine Funken von der Glaswand zum Wasser übersprangen, welche sich von den außerhalb des Gefäßes zwischen den Platten und dem Glase übergehenden durch ihre vom Natriumgehalt des Glases herrührende gelbliche Färbung unterschieden.

Mit dieser Anordnung, welche jedoch nach dem Gesagten vor allem den Einfluß der Funken zeigen mußte, wurden Versuche mit Luft, gew. Bombensauerstoff, „gereinigtem“, d. h. denitrosiertem elektrolytischen Bombensauerstoff und Stickstoff angestellt.

Bei den Versuchen mit denitrosiertem elektrolytischen Bombensauerstoff wurde das Sauerstoff-Ozongemisch immer erst etwa 24 Stunden sich selbst überlassen, so daß ohne Wechselfeld bei Entspannungen unter 15 cm eine Kondensation nicht eintrat.

Der Stickstoff war aus Kaliumnitrit und Ammoniumchlorid hergestellt.<sup>1)</sup> Das Wasser der drei zu seiner Aufbewahrung dienenden Gasometer war vorher ausgekocht und ausgepumpt. Zur Absorption vielleicht dennoch in das Gas gelangten Sauerstoffs und zum Zwecke nochmaliger Reinigung mußte dasselbe vor dem Eintreten in das Nebelgefäß erst ein System von fünf Waschröhren passieren, von welchen zwei Pyrogallol, je eine verdünnte Schwefelsäure, Kalilauge und Ferrosulfat enthielten.

Bei sämtlichen Gasen trat selbst bei nur momentaner Dauer des Feldes und gleichzeitiger oder sogleich folgender Expansion eine Kondensation schon bei 1–2 cm Druckerniedrigung ein, also weit unter der Ionengrenze. Die Bildung des hierbei auftretenden, naturgemäß nur sehr geringen Nebels erfolgte stets in der Nähe derjenigen Stelle der Gefäßwand, an der auch die kleinen Funken zu bemerken waren.

---

1) Vgl. M. W. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen. p. 47. Deutsch von Estreicher. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1905.

Bei einer Betätigung des Feldes von 10 Sek. bis höchstens 5 Min. bildete sich in Luft und gewöhnlichem Bombensauerstoff regelmäßig der äußerst beständige „feine Dunst“.

In dem denitrosierten elektrolytischen Bombensauerstoff und ebenso in dem Stickstoff erfolgte bei längerem Elektrisieren ebenfalls freiwillige Nebelbildung. Dieselbe trat aber nicht nur später ein, etwa erst nach 8—10 Min., sondern trug auch anderen Charakter. Die Tröpfchen waren an Zahl viel geringer, aber wesentlich größer. Infolgedessen war dieser Nebel auch nicht sehr beständig; nach höchstens 2 Stunden war jede Spur desselben verschwunden. „Feiner Dunst“ war in diesen beiden Gasen nicht mehr zu erhalten. Der Grund hierfür dürfte in der relativen Stickstofffreiheit des Sauerstoffs bzw. in der Sauerstofffreiheit des Stickstoffs zu suchen sein.

Infolge des Auftretens von Funkenentladung wurden eingehendere Versuche mit dieser Anordnung nicht angestellt. Es wurden vielmehr die Polplatten durch andere ersetzt, welche in Paraffin eingebettet waren. Dadurch war es möglich, die Funkenstrecke am Induktor auf 25 cm zu erhöhen, ohne daß an den Platten irgendwelches Leuchten oder gar Überspringen von Funken zu bemerken gewesen wäre.

Bei dieser Anordnung zeigte sich bei nur kurzer Elektrisierung überhaupt keine Kernbildung mehr. Erst bei stundenlanger Betätigung des Feldes bildeten sich bei Entspannungen unterhalb 15 cm in Luft einige Tröpfchen. Bei dem denitrosierten elektrolytischen Bombensauerstoff und dem Stickstoff war eine Wirkung kaum mehr festzustellen.

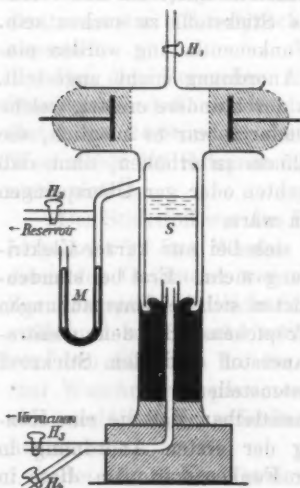
Aus diesem Ergebnis folgt unmittelbar, daß die eine Kondensation begünstigende Wirkung der ersten Anordnung in der Tat vor allem eine Folge der Funken war. Da diese in einem Sauerstoff-Stickstoffgemisch — und auch der Stickstoff wird sicherlich nicht *völlig* frei von Sauerstoff gewesen sein — nitrose Verbindungen hervorrufen (nutzbare Verwendung bei der Bindung des Luftstickstoffs!), war das hierbei gefundene Resultat vorauszusehen. Ebenso ist es begreiflich, daß die Nebelbildung in Luft und gewöhnlichem Bombensauerstoff eine stärkere war als in dem denitrosierten elektrolytischen Sauerstoff oder dem Stickstoff.

Andererseits lag aber die Vermutung nahe, daß die stets

mit einer feinen Wasserhaut überzogene und so leitend gewordene Glaswand eine Schirmwirkung ausübe und deshalb bei dieser zweiten, reineren Art des Wechselfeldes nur eine sehr geringe Kraftwirkung in das Innere des Gefäßes gelange. Es mußte daher versucht werden, die Polplatten in das Innere des Nebelgefäßes zu bringen. Zu diesem Zwecke wurde zur Expansion nach dem Vorbilde C. T. R. Wilsons<sup>1)</sup> folgende Anordnung getroffen.

b) Wechselfeldelektroden im Innern des Gefäßes.

Der Apparat (vgl. Figur) bestand aus einem großen T-Rohr. Das Querrohr diente zur Einführung der Polplatten. In dem



Längsrohr befand sich über Quecksilber ein kleineres, oben verschlossenes Rohr (S), durch dessen Senken, d. h. tieferes Eintauchen in das Quecksilber, das Volumen des über ihm befindlichen Gases vergrößert, also eine Expansion hervorgerufen werden konnte. Zurückgehen des „Schwimmers“ in seine erste Stellung beschränkte das Gas wieder auf sein anfängliches Volumen. Es war dann der ursprüngliche Zustand wieder erreicht, ohne daß erst neues Gas in das Gefäß eingeleitet werden mußte, und damit die Möglichkeit gegeben, mit demselben Gasquantum beliebig viele Versuche zu machen, was bei der früheren Anordnung ausgeschlossen war.

Die Länge des Querrohres betrug 18 cm, die des Längsrohres 45 cm, der Querschnitt beider 6 cm. Der Durchmesser

Die Länge des Querrohres betrug 18 cm, die des Längsrohres 45 cm, der Querschnitt beider 6 cm. Der Durchmesser

1) C. T. R. Wilson, Proc. Cambr. Phil. Soc. 9. p. 333. 1897; J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang in Gasen p. 124ff. Deutsch von E. Marx B. G. Teubner, Leipzig 1906.



des Schwimmers maß 5,3 cm, seine Länge 25 cm. Etwa 5 cm von seinem oberen Rand entfernt war ein Glasboden eingesetzt. Das so gewonnene Näpfchen wurde zur Hälfte mit Wasser gefüllt, welches dazu diente, die in dem Apparat befindliche Atmosphäre immer mit Wasserdampf zu sättigen. Um ein Überspritzen von Wasser beim Fallen des Schwimmers zu erschweren, war der obere Rand etwas eingebogen. Den unteren Verschuß des Längsrohres bildete ein in Kolophonium ausgekochter und mit derselben Masse eingekitteter Korkstopfen. Eine Durchbohrung desselben gestattete, ein 1 cm weites Glasrohr durch das Quecksilber hindurch in das Innere des Schwimmers einzuführen. Außerhalb des Apparates teilte sich dieses Rohr in zwei durch die Hähne  $H_3$  und  $H_4$  verschließbare Abzweigungen, von denen die eine zu einem Vorvakuum führte, während die andere frei endigte. Dadurch war es möglich (Schließen von  $H_4$ , Öffnen von  $H_3$ ), den unteren Teil des Schwimmers zu evakuieren, wodurch er infolge des über ihm lastenden größeren Gasdruckes in das Quecksilber einsinken und so eine Expansion in dem über ihm und über dem Quecksilber befindlichen Raum hervorbringen mußte. Wurde das Innere des Schwimmers darauf in Verbindung mit der Zimmerluft gebracht (Schließen von  $H_3$ , Öffnen von  $H_4$ ), so hob ihn diese wieder in seine frühere Stellung. Eindringen von Luft in den Versuchsraum war ausgeschlossen, da der Schwimmer stets etwas in das Quecksilber tauchte. Um bei eventuellem Aufstoßen des Schwimmers auf das zu den Hähnen  $H_3$  und  $H_4$  führende Rohr den Stoß zu dämpfen, war über dessen oberes Ende ein Stückchen Gummischlauch gezogen.

Die Einkittung der Polplatten in dem Querrohr und der vollkommen gasdichte Abschluß gegen die Umgebung geschah mit Kolophonium, dem, nach einem Vorschlage von Hrn. Ernst Hochheim, etwas Paraffin zugesetzt war, um ihm seine Sprödigkeit zu nehmen. Die kupfernen Polplatten (Durchmesser 3 cm) waren mit den Zuleitungsdrähten möglichst zentrisch eingesetzt. Ihr gegenseitiger Abstand betrug 13 cm. Um ein Überspringen von Funken zwischen den Platten zu verhindern, wurden sie auch nach innen zu mit einer etwa 2,5 cm dicken Kolophoniumschicht bedeckt. Indem es so eingerichtet wurde, daß die Oberfläche dieser Schicht nahezu die Fortsetzung des Längs-

rohres bildete, waren schädliche Ecken nach Möglichkeit vermieden.

Der im Apparat herrschende Druck konnte an dem Quecksilbermanometer  $M$  abgelesen werden. Ein durch den Hahn  $H_1$  verschließbares, hier abzweigendes Rohr stand mit einem auch zuvor bereits benützten Vakuumreservoir von fünf Flaschen in Verbindung und gestattete das Absaugen des im Apparat befindlichen Gases. Die Zuführung neuen Gases erfolgte durch die mittels des Hahnes  $H_1$  verschließbare Röhre.

Die Entfernung des alten Gases und Füllung des Apparates mit neuem wurde folgendermaßen bewerkstelligt. Zunächst wurde (unter Verschuß der Hähne  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_4$ ) der Schwimmer möglichst weit herabgezogen, dann auch  $H_3$  geschlossen und der Schwimmer dadurch in dieser Lage festgehalten. Durch Öffnen von  $H_2$  wurde der Apparat alsdann mit dem Vakuumreservoir verbunden und so bis auf den dort vorhandenen, an einem Quecksilbermanometer ablesbaren Druck ausgepumpt. War dies geschehen, so wurde  $H_2$  geschlossen und durch  $H_1$  neues Gas eingeleitet, bis in dem Gefäße wieder Atmosphärendruck herrschte. Dann wurde  $H_1$  geschlossen, durch  $H_2$  wieder abgesaugt usw. War genügend oft neues Gas eingeleitet, so wurde nach dem letzten Absaugen durch  $H_2$  nur soviel neues Gas durch  $H_1$  eingelassen, daß der nun wieder durch vorsichtiges Öffnen von  $H_4$  loszulassende Schwimmer seine gewöhnliche Stellung einnahm.

Die mit diesem Apparat angestellten Versuche erstreckten sich auf Luft, Stickstoff und Wasserstoff. Die Herstellung und Reinigung des Stickstoffs geschah wie bei den früheren Versuchen. Der Wasserstoff wurde im Kippschen Apparat aus gutem Zink (Zink I granuliert von der Firma Kahlbaum) und reiner Schwefelsäure entwickelt und zur Befreiung von Kohlenwasserstoffen durch Kaliumpermanganat geleitet.

Die Funkenstrecke am Induktor wurde auf 16 cm eingestellt. An den Polplatten im Innern des Gefäßes war keine Lichterscheinung wahrnehmbar. Trotzdem ergab in Luft und Stickstoff bereits momentanes Elektrisieren bei gleichzeitiger oder unmittelbar darauf folgender Expansion unterhalb der Ionengrenze von 15 cm wieder eine, wenn auch geringe, Nebelbildung. Dies war einerseits ein Beweis für die Richtigkeit

der p. 744 geäußerten Vermutung, es möchte von dem außerhalb des Glasgefäßes erregten Wechselfeld überhaupt nur ein kleiner Teil der Wirkung in das Innere des Ballons eindringen. Andererseits zeigt der Versuch, daß auch ein reines Wechselfeld, bei dem jedes Überspringen von Funken ausgeschlossen ist, imstande ist, die eine Kondensation begünstigenden Verbindungen zu erzeugen.

Die zur Erreichung einer Kondensation erforderliche Entspannung betrug bei nur momentanem Elektrisieren 2—5 cm, bei längerer Tätigkeit des Feldes sank sie bis unter 1 cm. Auch bei dieser Versuchsanordnung löste sich der Nebel bei kurzer Elektrisierung und gleichzeitiger Entspannung in wirbelnden Streifen von den Wänden ab, und zwar meist von der Kolophoniumschicht. Erst nach längerer Elektrisierung erfolgte im ganzen Gefäß gleichmäßige Nebelbildung.

Im Wasserstoff erfolgte bei momentaner Elektrisierung und gleichzeitiger Expansion unterhalb der hier bei 21 cm liegenden Ionengrenze zunächst keine Nebelbildung mehr. Erst nach mehrmaliger Wiederholung des Versuches trat, wahrscheinlich infolge langsamer Ansammlung und allmählichen Wachstums von Kernen, eine solche bei 15—17 cm Druckerniedrigung ein. Auch längeres Elektrisieren bot jedoch keine Gewähr für Eintreten einer erzwungenen Kondensation unterhalb der Ionengrenze. War die Nebelbildung jedoch einmal eingetreten, so erfolgte sie in der Regel auch bei weiteren kurz darauf folgenden Versuchen. Dabei sank die erforderliche Druckerniedrigung allmählich auf 10 cm. Eine Verstärkung des immer nur in wenigen Tröpfchen bestehenden Nebels konnte dabei nicht beobachtet werden. Ebenso fand keine Ausbreitung desselben über das ganze Gefäß statt, wie es bei Luft und Stickstoff der Fall gewesen war. Fast immer löste sich der Nebel in feinen Streifen von dem Kolophonium oder der oberen Glaswand ab.

Freiwillige Nebelbildung konnte in keinem der drei Gase erhalten werden, selbst nicht nach fünf Stunden langem Elektrisieren.

#### c) Erörterung der Ergebnisse.

Auch bei diesen Versuchen zeigte sich, wie bei den Ozonversuchen, ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Stärke

der Nebelbildung und dem Gehalt des zu untersuchenden Gases gleichzeitig an Sauerstoff und Stickstoff. Bei Luft und Stickstoff waren zwar die bei nur momentaner Elektrisierung auftretenden Nebelmengen annähernd gleich stark, bei den nach längerem Elektrisieren eintretenden Kondensationen war dagegen ein Unterschied leicht festzustellen. Bei Wasserstoff trat, wie bereits erwähnt, eine solche starke Nebelbildung überhaupt nicht mehr auf und der bei momentaner Elektrisierung entstehende Nebel war bedeutend schwächer als in den erstgenannten Gasen. Da in Luft und Stickstoff wenigstens ein Hauptbestandteil nitroser Verbindungen, der Stickstoff, immer im Überschuß vorhanden war, war dort auch die Möglichkeit ihrer Bildung eine viel größere als in Wasserstoff, dem sowohl Sauerstoff wie Stickstoff nur als Verunreinigungen beigemischt sein konnten. Jedenfalls genügt die Annahme, daß nitrose Gase die Ursache der Nebelbildung sind, auch hier zur Erklärung sämtlicher Ergebnisse.

Dem Umstande, daß auch in Wasserstoff eine, allerdings sehr geringe, Kondensation unterhalb der Ionengrenze eintrat, wird man eher gerecht, wenn man bedenkt, daß es C. T. R. Wilson<sup>1)</sup> trotz aller Vorsichtsmaßregeln — er verwandte z. B. mittels Palladium absorbierten elektrolytischen Wasserstoff — nicht gelang, eine solche Reinheit des Gases zu erzielen, daß bei eben sichtbarer Glimmentladung die Bildung von Nebeltröpfchen bei Entspannungen von 15 cm unterblieb. Die oben angegebenen Resultate waren erhalten, nachdem etwa 70 mal Wasserstoff aus dem Entwicklungsapparat in das samt den Verbindungsröhren immer bis auf etwa 10 cm ausgepumpte Nebelgefäß geleitet war.

Ein Nachweis einer vom Wechselfeld hervorgerufenen verstärkten Ionisation durch Zunahme der bei Entspannungen oberhalb der Ionengrenze auftretenden Kondensation konnte nicht erbracht werden. Zwar zeigte sich ein Unterschied in der Nebelbildung, je nachdem solche Expansionen in nicht-elektrisierten oder zuvor elektrisierten Gasen vorgenommen wurden; doch war es infolge der bei Elektrisierung stets auch erfolgenden Bildung nitroser Verbindungen nicht zu entscheiden,

1) C. T. R. Wilson, Phil. Trans. London (A) 192. p. 403. 1899.

welchen Anteil diese an der Verstärkung der Kondensation hatten und welchen die Ionen.

#### IV. Zusammenfassung und Schluß.

In den Tab. II und III sind die Resultate der Untersuchungen zusammengestellt und an ihrer Hand lassen sich die Ergebnisse der Arbeit so zusammenfassen:

1. Reines Ozon an sich begünstigt eine Kondensation von Wasserdampf nicht.

2. Wenn man Sauerstoff ozonisiert, Sauerstoff, Stickstoff oder Wasserstoff dem Wechselfeld bzw. dem elektrischen Funken aussetzt, so zeigt sich eine verstärkte Kondensation. Dieselbe ist auf die Bildung nitroser Gase infolge nicht völliger Reinheit der untersuchten Gase zurückzuführen.

Hr. Prof. K. Schaum machte bei Durchsicht meiner Arbeit darauf aufmerksam, daß es durch Bestimmung der Absorptionsspektren vielleicht möglich wäre, die Natur der die Kondensation bedingenden Stickoxyde zu erkennen.

Inzwischen sind von Warburg und Leithäuser<sup>1)</sup> Untersuchungen über die Absorptionsspektren der bei der stillen Entladung in Stickstoff-Sauerstoffgemischen gebildeten nitrosen Gase veröffentlicht worden, und es sind auch von Leithäuser und Pohl<sup>2)</sup> als Ursache für die indirekte kondensierende Wirkung des Ozons nitrose Gase nachgewiesen und insbesondere für das Auftreten des „feinen Dunstes“ ein Stickstoffsäureanhydrid Y, Hautefeuille und Chappuis' Stickstoffperoxyd, als sehr wahrscheinlich hingestellt worden.

3. Fertiges Ozon scheint imstande zu sein, bei Anwesenheit von Feuchtigkeit den Stickstoff zu oxydieren und auch wohl präexistierende Spuren nitroser Gase und reinen Stickstoffs zu vermehrten Oxydmengen hinauf zu oxydieren.<sup>3)</sup>

1) E. Warburg u. G. Leithäuser, Sitzungber. Berl. Ak. 1908. p. 148—153.

2) G. Leithäuser u. R. Pohl, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Ges. 10. p. 253. 6. März 1908.

3) Vgl. hierzu die Bemerkungen von F. Richarz, Marburger Sitzungsber. p. 81. 1908.

Diese Ergebnisse sind auch für die Beurteilung atmosphärischer Erscheinungen von Bedeutung. Sie geben z. B. eine Erklärungsmöglichkeit für eine von J. Kiessling<sup>1)</sup> am Vierwaldstättersee während eines Gewitters gemachte Beobachtung, welche er folgendermaßen beschreibt:

„Unmittelbar nachdem aus einer auf dem Uri-Rostock lagernden, nach unten hin scharf begrenzten Gewitterwolke ein sehr hell leuchtender Blitz fast senkrecht zum Seeniveau sich entladen hatte, konnte ein genau der Blitzbahn entsprechender, schmaler grauer Regenstreifen beobachtet werden, der 8–10 Sekunden lang sich sehr deutlich von den dunkelviolett erscheinenden Felswänden abhob.“

Diese von E. Barkow<sup>2)</sup> experimentell nachgeahmte Erscheinung wird nach obigem wohl darauf zurückzuführen sein, daß die vom Blitz direkt gebildeten nitrosen Gase sowie auch diejenigen, welche infolge Oxydation des Luftstickstoffs durch das bei der elektrischen Entladung gebildete Ozon entstanden sein könnten, eine wesentliche Erleichterung für neue Kondensation von Wasserdampf boten.

Aber nicht nur bei Gewittern, sondern auch unter normalen Verhältnissen wird das in der Atmosphäre stets vorhandene Ozon, vor allem wahrscheinlich in statu nascendi, einen Teil des Luftstickstoffs oxydieren und so eine Kondensation von Wasserdampf auch in nicht übersättigter Luft ermöglichen. Es kommen daher für die Kondensationen in der Atmosphäre nicht nur Staubteilchen und Ionen in Betracht, sondern auch nitrose Gase.

Hrn. Prof. Richarz, meinem hochverehrten Lehrer, spreche ich auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und das stete fördernde Interesse meinen herzlichsten Dank aus.

1) J. Kiessling, Sitzungsber. der Gesellsch. zur Beförd. der ges. Naturw. Marburg 1904. Nr. 7.

2) E. Barkow, Inaug.-Diss. Marburg 1906. p. 30.

(Eingegangen 2. Juni 1908.)

#### 4. Über elektromagnetische Unstetigkeitsflächen und deren Fortpflanzung; von Ludwig Silberstein.

In der vorliegenden Abhandlung sollen die von E. B. Christoffel<sup>1)</sup>, H. Hugoniot<sup>2)</sup> und, in allgemeiner Form, von J. Hadamard<sup>3)</sup> aufgestellten *identischen Bedingungen* und *kinematischen Kompatibilitätsbedingungen* auf Unstetigkeitsflächen des elektromagnetischen Feldes angewandt werden. Die ersteren müssen erfüllt sein, wenn die Unstetigkeiten, in einem gegebenen Augenblick, überhaupt auf einer Fläche liegen sollen, die letzteren, wenn eine solche Fläche sich mit der Zeit nicht spalten oder gar die Unstetigkeit sich nicht auflösen soll. Berücksichtigt man, wie es die genannten Autoren im Gebiet der Dynamik deformierbarer Körper und namentlich der Hydrodynamik getan haben, die Differentialgleichungen der Bewegung, so erhält man außer den obigen noch die sogenannten *dynamischen Kompatibilitätsbedingungen*, wobei sich auch der Wert der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Unstetigkeiten ergibt, die in dem analytischen Ausdruck der kinematischen Bedingungen vorkommt, ohne daß man es zu diesem Behufe nötig hätte, die Differentialgleichungen zu integrieren. In dieser Weise gelang es namentlich Hugoniot<sup>4)</sup> für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Beschleunigungswelle in einem Gase die bekannte Laplacesche Formel  $v = \sqrt{dp/d\rho}$  zu er-

1) E. B. Christoffel, Ann. di mat. 8. 1877.

2) H. Hugoniot, Compt. rend. 101. Paris 1885.

3) J. Hadamard, Leçons sur la propagation des ondes et les équations de l'hydrodynamique. Paris 1903. — Im wesentlichen findet man den Begriff der Kompatibilität schon bei Riemann: Über die Fortpflanzung ebener Luftwellen von endlicher Schwingungsweite, 1860. Vgl. auch: P. Appel, Mécanique rationelle. 3. Kap. 33. Paris 1903. — G. Zemplén, Unstetige Bewegungen in Flüssigkeiten. Enzykl. d. math. Wiss. IV 2. Heft 3.

4) H. Hugoniot, l. c.



halten, was Appell<sup>1)</sup>, mit Recht, als ein „sehr bemerkenswertes“ Resultat der auf den in Rede stehenden Bedingungen gegründeten Methode betrachtet. Der Wunsch, das Huginotsche Theorem, *mutatis mutandis*, auf dem Gebiete des Elektromagnetismus nachzuahmen, war es eben, was mich zu der vorliegenden Untersuchung veranlaßte. Ob das Thema derselben nicht schon von anderen Autoren vor mir behandelt wurde, konnte ich mit Sicherheit nicht feststellen; von einer ansehnlichen Anzahl einschlägiger Abhandlungen und Bücher, die ich zu diesem Behufe durchgesucht habe, konnte ich nur bei Zemplén eine streifende Bemerkung über die Möglichkeit einer solchen Untersuchung finden.<sup>2)</sup>

Was die Nomenklatur anbelangt, so werde ich die obigen Namen für die beiden ersteren Bedingungsarten unverändert beibehalten, diejenigen der dritten Art aber nicht einfach „dynamische“, sondern, mit Hervorhebung des Erscheinungsgebietes, um welches es sich handelt, *elektrodynamische Kompatibilitätsbedingungen* nennen, trotzdem es hierbei nicht um Dynamik im eigentlichen Sinne des Wortes zu tun ist.

Der Sprung irgend einer, skalaren oder vektoriellen, Größe wird nach dem Vorgange von Christoffel mit

$$s_2 - s_1 = [s]$$

bezeichnet werden, wobei ich den zur Unstetigkeitsfläche  $\sigma$  normalen Einheitsvektor  $n$  durchweg von der Seite 1 nach der Seite 2 gerichtet annehmen werde. Übrigens werde ich mich möglichst ausschließlich der Vektorensprache bedienen und hierbei das skalare, bzw. vektorielle Produkt mit  $AB$ , bzw.  $VAB$ , nach dem Vorgange von Heaviside, und den Hamiltonschen Operator, wie üblich, mit  $\nabla$  bezeichnen, schließlich die Intensität oder den absoluten Wert eines Vektors durch Über-

1) P. Appell, l. c. p. 337.

2) l. c. p. 323: „Das Analogon der Schallwellen endlicher Amplitude sind hier [= in der Elektrizitätstheorie] die elektromagnetischen Wellen, welche einer ähnlichen analytischen Behandlung zugänglich sind. Ebenso stehen diese Untersuchungen zu der Wellenoptik in Beziehung. Hierüber vgl. die einschläglichen Referate in Bd. V.“ Doch sind diese „Referate“, oder die betr. Hefte der Enzyklop. d. math. Wiss., meines Wissens bis jetzt nicht erschienen.

streichen des betr. Buchstabens kenntlich machen. Die übrigen Symbole brauchen keiner Erklärung.

In dieser Abhandlung werde ich mich vorläufig auf die Betrachtung eines *ruhenden, nichtleitenden isotropen*<sup>1)</sup> Mediums beschränken, indem ich mir die Behandlung der allgemeineren Fälle für künftige Veröffentlichungen vorbehalte. Vorerst sollen auch nur Unstetigkeiten von der *ersten Ordnung* betrachtet werden.

§ 1. *Die identischen Bedingungen.* — Sind  $E$ ,  $M$  die elektrische bzw. magnetische Kraft, so ist, weil es sich ja um Unstetigkeiten von der *ersten* (und nicht von der nullten) Ordnung handelt:

$$[E] = 0, \quad [M] = 0.$$

Die identischen Bedingungen, die ich gleich in Vektorgestalt kleiden will, lauten dann:

$$(a) \quad \begin{cases} [\nabla(Ei)] = (ei)n, \\ [\nabla(Mi)] = (mi)n, \end{cases}$$

wo  $i$  einen ganz beliebigen Vektor, sagen wir *Einheits*-Vektor, ferner  $n$  den oben eingeführten Flächennormalen-Einheitsvektor bedeutet und  $e$ ,  $m$  die für die elektrische, bzw. magnetische Unstetigkeit charakteristischen Vektoren sind. Ist

$$f = f(x, y, z, t) = 0$$

die Gleichung der Unstetigkeitsfläche  $\sigma$ , so ist  $n$  durch

$$\nabla f = n \cdot \overline{\nabla f} = n \cdot \frac{\partial f}{\partial n}$$

bestimmt. Jede der beiden obigen Gleichungen (a) ist eine Verkörperung von je neun skalaren Gleichungen. Ist z. B.  $E_1$  irgendeine Komponente von  $E$  und  $e_1$  die nach derselben Richtung genommene Komponente von  $e$ , so hat man  $[\nabla E_1] = e_1 n$  usw., woraus die Identität der obigen mit der üblichen Form dieser Bedingungen unmittelbar erhellen wird.

Es wird für unsere Zwecke genügen, wenn wir von den 9 elektrischen und 9 magnetischen skalaren Sprüngen nur je 4 betrachten, und zwar die Sprünge von  $\text{curl } E$ ,  $\text{div } E$ ,  $\text{curl } M$ ,  $\text{div } M$ , wovon die curls je 3 und die divs je eine skalare Größe implizieren.

1) Aber nicht durchaus homogenen.

Bedenkt man nun, daß  $\operatorname{div} E = \nabla_1 E_1 + \nabla_2 E_2 + \nabla_3 E_3 = \nabla E$  und  $\operatorname{curl} E = \nabla \nabla E$  ist, so erhält man unmittelbar nach (a) für die fraglichen Sprünge:

$$(1) \quad [\operatorname{div} E] = en, \quad [\operatorname{div} M] = mn$$

$$(2) \quad [\operatorname{curl} E] = Ven, \quad [\operatorname{curl} M] = Vmn.$$

Dies sind die uns interessierenden identischen Bedingungen, die man durch Zerlegung in Komponenten sofort auf Hadamardsche, skalare Form bringen kann.

Ist der für eine Unstetigkeit charakterische Vektor (wie z. B.  $e$ ) *normal*, bzw. *tangential* zur Fläche  $\sigma$ , so nennt man die Unstetigkeit eine *longitudinale*, bzw. eine *transversale*. Nach dem Muster dieser in der Hydrodynamik üblich gewordenen Ausdrucksweise sollen nun die elektromagnetischen Unstetigkeiten *longitudinal* oder *transversal* genannt werden, je nachdem sowohl  $e$  als auch  $m$  normal oder tangential zu  $\sigma$  sind, d. h. je nachdem

$$Ven = 0 \quad \text{und} \quad Vmn = 0$$

oder

$$en = 0 \quad \text{und} \quad mn = 0$$

ist. Bei transversalen Unstetigkeiten bleiben also, nach (1), die Divergenzen stetig, während bei longitudinalen, nach (2), die Wirbel keine Sprünge erleiden.

Es läßt sich kurz sagen, daß das Vektorenpaar  $e, m$ , welches man sich, für einen bestimmten Augenblick  $t$ , für jeden Punkt von  $\sigma$  gegeben zu denken hat, die *elektromagnetische Unstetigkeit* (für dieses  $t$ ) *gänzlich charakterisiert*.

Diese ist übrigens auch durch Angabe der Sprünge der *divs* und *curls* vollständig bestimmt. Denn, wären sowohl diese wie jene stetig, so hätte man nach (1), (2)  $en = 0$  und zugleich  $Ven = 0$ , was das Verschwinden von  $e$  nach sich zieht; und dasselbe gilt von  $m$ . Man kann auch  $e, m$  ohne weiteres durch die Sprünge der Divergenzen und der Curls ausdrücken; die Intensität von  $e$  bestimmt sich nämlich nach (1), (2) durch

$$e^2 = [\operatorname{div} E]^2 + [\operatorname{curl} E]^2$$

und die Richtung durch

$$e \cos \theta = [\operatorname{div} E], \quad e \sin \theta = [\operatorname{curl} E],$$

wo  $\theta$  der zwischen  $n$  und  $e$  enthaltene Winkel ist; ganz analoge Formeln gelten für  $m$ . Es ist jedoch bequemer die Vek-

toren  $e$ ,  $m$  beizubehalten, als sie ein für allemal durch die Sprünge der divs und curls zu ersetzen.

§ 2. *Die kinematischen Kompatibilitätsbedingungen.* — Die obigen Sprünge sind, wie man nach Hadamard sagen würde, vom Index Null (da sie den Zeitderivator gar nicht enthalten). Die jetzt zu betrachtenden Sprünge vom Index Eins sind

$$\left[ \frac{\partial E}{\partial t} \right], \quad \left[ \frac{\partial M}{\partial t} \right],$$

wo die Symbole, wegen der vorausgesetzten Unbeweglichkeit des Mediums keiner Erklärung bedürfen.

Diese Sprünge (und es gibt keine anderen vom Index 1, für eine Unstetigkeit I. Ordnung) sind nun mit den obigen, durch Vermittlung von  $e$ ,  $m$ , aufs engste verknüpft, sobald sich nur  $\sigma$  mit der Zeit nicht spalten oder auflösen soll.

Bezeichnet man nämlich die *Fortpflanzungsgeschwindigkeit*<sup>1)</sup> der Unstetigkeit, die man sich vorläufig als unbekannten Skalar zu denken hat, mit  $v$ , so lauten die *kinematischen Kompatibilitätsbedingungen*:

$$(3) \quad \left[ \frac{\partial E}{\partial t} \right] = -v e, \quad \left[ \frac{\partial M}{\partial t} \right] = -v m.$$

Man kann nunmehr sagen, daß eine elektromagnetische Unstetigkeit durch das Vektorenpaar  $e$ ,  $m$  und den Skalar  $v$  in allen Stücken bestimmt ist. (Dies wird übrigens von einer Unstetigkeit *beliebiger Ordnung* gelten.) Der Skalar  $v$  läßt sich ganz willkürlich vorschreiben, solange man nämlich *nur* die identischen und die kinematischen Kompatibilitätsbedingungen berücksichtigt. Sein Wert bestimmt sich (bei gegebenen Richtungen von  $e$ ,  $m$ ) erst durch Hinzuziehung etwaiger Angaben über die Art und Weise, wie sich die betrachteten Vektoren ändern, in unserem Falle der Differentialgleichungen des Feldes, ebenso wie bei Flüssigkeitsbewegungen der hydrodynamischen Gleichungen. Bisher konnte man sich sonst unter  $E$ ,  $M$  irgend welches Vektorenpaar denken.

1) D. h. die normale Verrückungsgeschwindigkeit des Flächenelementes  $d\sigma$  in der Zeit oder

$$v = \mp \frac{\partial f}{\partial t} / \nabla f.$$

Wir werden  $v$  als positiv auffassen, wenn sich die Unstetigkeit in dem oben festgesetzten Sinn von  $n$  fortpflanzt. Das Vorzeichen von  $v$  bestimmt sich übrigens immer durch (3), wo  $v$  *linear* vorkommt.

§ 3. *Die elektrodynamischen Kompatibilitätsbedingungen.* — Um dieselben zu erhalten, stützen wir uns auf die beiden Maxwellschen Differentialgleichungen:

$$(4) \quad K \frac{\partial E}{\partial t} = c. \operatorname{curl} M, \quad \mu \frac{\partial M}{\partial t} = -c. \operatorname{curl} E,$$

indem wir den Divergenzen absichtlich keine Einschränkungen auferlegen außer derjenigen, die aus diesen Gleichungen selbst fließt.

Indem wir nun voraussetzen, daß das Medium zwar *heterogen* sein kann, daß aber  $K$ ,  $\mu$ , wenigstens an der Unstetigkeitsfläche  $\sigma$ , keine Sprünge erleiden, erhalten wir aus (4), nach (2) und (3), die in der Überschrift dieses Paragraphen genannten Bedingungen in der Form:

$$(5) \quad \begin{cases} \frac{K}{c} v_e = V n m \\ \frac{\mu}{c} v_m = V e n. \end{cases}$$

Diese beiden einfachen Gleichungen sind von grundlegender Bedeutung für den weiteren Inhalt dieser Abhandlung. Aus denselben lassen sich nämlich, beinahe auf den ersten Blick schon, eine Reihe von Eigenschaften der elektromagnetischen Unstetigkeitsflächen herauslesen, die wir nun, im Zusammenhang mit dem Obigen, näher besprechen werden.

§ 4. *Stationäre Unstetigkeiten und Wellen. Fortpflanzungsgeschwindigkeit der letzteren.* — Wenn eine Unstetigkeit fortwährend an denselben Teilchen des Mediums haftet, in unserem Falle also kurz unbeweglich ist, nennt man sie eine *stationäre* Unstetigkeit; berührt sie aber mit der Zeit immer andere Teilchen, so nennt man sie eine *Welle* im eigentlichen Sinne des Wortes und sagt, daß sie sich im Medium fortpflanzt.<sup>1)</sup> Diese in der Hydrodynamik üblich gewordene Ausdrucksweise läßt sich ohne weiteres auf den Elektromagnetismus übertragen, und ebenso wie man in jener z. B. von einer „Beschleunigungswelle“ spricht, wobei  $dv/dt$  unstetig (während die Flüssigkeitsgeschwindigkeit  $v$  selber stetig) ist, werden wir hier z. B. von einer *Wirbelwelle* sprechen, falls nämlich  $[\operatorname{div} E] = [\operatorname{div} M] = 0$ , während  $[\operatorname{curl} E] \neq 0$ ,  $[\operatorname{curl} M] \neq 0$  ist.

1) J. Hadamard, l. c. p. 99.

Nach § 1 decken sich dann die Begriffe einer transversalen und einer Wirbelwelle. Ebenso werden Divergenzunstetigkeiten, wobei  $[\text{curl } E] = [\text{curl } M] = 0$ , longitudinal sein.

Nunmehr können wir aus den elektrodynamischen Kompatibilitätsbedingungen (5) eine Reihe von Schlüssen ziehen, die sich leicht in Worte kleiden lassen.

1. Multipliziert man (5) skalar mit  $n$ , so folgt:

$$v e n = 0 \quad \text{und} \quad v m n = 0,$$

also entweder:

$$v = 0 \quad \text{oder} \quad e n = m n = 0.$$

Jede Unstetigkeit 1. Ordnung ist also entweder stationär oder bildet eine transversale Welle; d. h. nach (1), eine reine Wirbelwelle.<sup>1)</sup>

2. Multipliziert man (5) skalar mit  $e$  bzw. mit  $m$ , so erhält man, nach der sogenannten parallelepipedischen Eigenschaft:

$$v (K e^2 - \mu m^2) = 0,$$

also wiederum  $v = 0$  oder

$$K e^2 = \mu m^2.$$

Die Unstetigkeit ist also stationär oder bildet eine Welle, in welcher die Sprünge des elektrischen und des magnetischen Wirbels durch die Beziehung  $K e^2 = \mu m^2$  miteinander verknüpft sind.

3. Multipliziert man die erste der Gleichungen (5) skalar mit  $m$  oder die zweite mit  $e$ , so folgt

$$v e m = 0,$$

also  $v = 0$  oder  $e m = 0$ , d. h.:

Die Unstetigkeit ist stationär oder sie bildet eine Welle, deren charakteristische Vektoren  $e$ ,  $m$  aufeinander senkrecht stehen.<sup>2)</sup>

4. Multipliziert man schließlich die Gleichungen (5) vektoriell miteinander und bedenkt man, daß

$$V(V n m)(V e n) = n(n V e m)$$

ist, so folgt

$$\frac{K \mu v^3}{e^3} V e m = n(n V e m),$$

1) Ist sie weder rein longitudinal, noch rein transversal, sondern gemischt, so kann Kompatibilität nicht herrschen, d. h. die Fläche  $\sigma$  spaltet sich in eine longitudinale, die unbeweglich bleibt, und eine transversale Unstetigkeit die sich fortpflanzt.

2) Zu 2., 3. gehören ganz analoge Bemerkungen wie zu 1.; vgl. Anmerkung 1.

oder nach beiderseitiger Multiplikation mit  $n$ , wegen  $n^2 = 1$ :

$$\left(\frac{K\mu}{c^2} v^2 - 1\right) n \nabla e m = 0.$$

Hierin ist nach (5)

$$n \nabla e m = -\frac{K}{c} v e^2 = -\frac{\mu}{c} v m^2;$$

da wir also den Fall  $e = m = 0$  nicht zu berücksichtigen brauchen, so ist schließlich  $(K\mu v^2 - c^2) v = 0$ , d. h.:

*Die Unstetigkeit muß entweder stationär sein oder sich mit der Geschwindigkeit*

$$v = \frac{c}{\sqrt{K\mu}}$$

fortpflanzen, welche in einem heterogenen Medium von Punkt zu Punkt (der Fläche  $\sigma$ ) verschieden sein wird.

Es bleibt uns nur noch übrig, den Sinn der Fortpflanzung (oder das Vorzeichen von  $v$ ) zu bestimmen. Dies können wir nun am einfachsten durch skalare Multiplikation etwa der ersten der Gleichungen (5) mit  $e$  erreichen. Da nämlich  $K, c, e^2$  positiv sind, so ist das Vorzeichen von  $v$  gleich dem von  $e \nabla n m$  oder  $n \nabla m e$ . Zeigen also die Vektoren  $m, e$  nach oben, bzw. nach rechts, so geschieht die Fortpflanzung nach vorn.

Die obigen Folgerungen aus den elektrodynamischen Kompatibilitätsbedingungen habe ich absichtlich gesondert ausgesprochen und jedesmal die beiden Eventualitäten hervorgehoben. Nunmehr kann man aber 1.—4. kurz zusammenfassen und den folgenden Satz aussprechen:

*Eine sich nicht auflösende elektromagnetische Unstetigkeitsfläche 1. Ordnung, in einem ruhenden isotropen Dielektrikum, ist entweder longitudinal und stationär oder bildet eine transversale Wirbelwelle, die sich in dem Sinne  $\nabla m e$  mit der Geschwindigkeit*

$$(6) \quad v = c(K\mu)^{-1/2}$$

fortpflanzt, wobei die Vektoren  $e, m$  aufeinander senkrecht stehen und der Gleichung

$$(7) \quad K e^2 = \mu m^2$$

genügen müssen.

Dieser Satz, welcher sich außer den identischen und kinematischen Bedingungen noch ausdrücklich auf die Maxwell-



sehen Gleichungen (4) stützt, bildet das Gegenstück zu dem berühmten Theorem von Hugoniot.<sup>1)</sup>

Er gibt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nebst einigen anderen wesentlichen Eigenschaften, ohne Integration der Differentialgleichungen, und bietet außerdem den Vorteil, sowohl für ein homogenes wie für ein heterogenes Medium zu gelten.

Kennt man, bei gegebenen  $e, m$ , die Lage und Gestalt der Unstetigkeitsfläche  $\sigma$  für irgend einen Augenblick  $t$ , so hat man vor allem nachzusehen, ob die Bedingungen

$$e \perp n, \quad m \perp n, \quad e \perp m, \quad K e^2 = \mu m^2$$

sämtlich erfüllt sind oder nicht. Sind sie es nicht, so bleibt die Fläche  $\sigma$  unbeweglich.<sup>2)</sup> Sind sie aber erfüllt, sowie (1), (2) (wie ich immer stillschweigend voraussetzte), so braucht man nur in jedem Punkte von  $\sigma$  in normaler Richtung und in dem Sinn des Vektors  $V m e$  die betreffende Strecke

$$K(\mu)^{-1/2} c dt$$

abzutragen, um die Unstetigkeitsfläche für den Augenblick  $t + dt$  zu erhalten.

Würde man anstatt der Maxwellschen Gleichungen (4) irgend welche anderen Differentialgleichungen für das Feld annehmen, so würden natürlich die „elektrodynamischen Kompatibilitätsbedingungen“ im allgemeinen ganz anders wie in § 3, (5) ausfallen, so daß wir auch den obigen Satz entsprechend zu modifizieren hätten. Ein Beispiel dieser Art soll im nächsten Paragraphen kurz besprochen werden.

§ 5. Die elektrodynamischen Kompatibilitätsbedingungen nach den Grundgleichungen der Elektronentheorie. — Für den „Äther“ lauten die Maxwellschen Gleichungen

$$(4a) \quad \frac{\partial E}{\partial t} = c \cdot \text{curl } M, \quad \frac{\partial M}{\partial t} = -c \cdot \text{curl } E,$$

wozu noch die solenoidale Verteilung von  $M$ , d. h.

$$\text{div } M = 0$$

1) Vgl. z. B. Hadamard, *Leçons* p. 228: „Un gaz pourra donc offrir: 1° des discontinuités longitudinales se propageant avec la vitesse  $\sqrt{dp/d\rho}$ ; 2° des discontinuités transversales stationnaires.“

2) Falls sie sich nicht spalten soll.

hinzukommt. Nach (1) ist also  $m = 0$  und folglich nach (2)  $[\text{curl } M] = 0$  zu setzen. Die scheinbare oder „freie“ Dichte wird zugleich zur „wahren“ Elektrizitätsdichte

$$\rho = \text{div } E,$$

also, nach (1), der Sprung derselben

$$[\rho] = en.$$

Ist dieser Sprung von Null verschieden, also auch  $en \neq 0$ , und soll Kompatibilität herrschen, so ist, wie wir in § 4 gesehen haben,  $v = 0$ , d. h. die Unstetigkeit stationär.<sup>1)</sup> Wir können nun die Begrenzung eines (z. B. gleichmäßig) geladenen Raumteiles oder, sagen wir, die Oberfläche eines „Elektrons“ als eine Unstetigkeitsfläche von  $\rho$  betrachten; diese würde also, samt ihrem Inhalt, überhaupt unbeweglich sein, solange man nur an den Maxwell'schen Gleichungen (4a) festhält. Dies ist eine allgemein bekannte Eigenschaft derselben, die übrigens mit der aus der ersten von ihnen unmittelbar folgenden Konsequenz  $\partial \rho / \partial t = 0$  übereinstimmt.

Will man also überhaupt bewegliche „Elektronen“<sup>2)</sup> haben, so muß man die Maxwell'schen Gleichungen modifizieren. Es soll nun hier diejenige Modifikation besprochen werden, welche die „Grundgleichungen für den Äther“ in der modernen Elektronentheorie bildet<sup>3)</sup>, nämlich:

$$(\alpha) \quad \frac{\partial E}{\partial t} + X \cdot \text{div } E = c \cdot \text{curl } M,$$

$$(\beta) \quad \frac{\partial M}{\partial t} = -c \cdot \text{curl } E,$$

$$(\gamma) \quad \text{div } M = 0.$$

1) Natürlich gilt dann die Gleichung (7) nicht; ich erinnere, daß entweder (7) oder  $v = 0$  galt.

2) Im radikalsten Sinne des Wortes, d. h. als reine Ladungen, von „rein elektromagnetischer Masse“, aufgefaßt.

3) Es sei mir gestattet, hier zu bemerken, daß ich nichts weniger als ein Anhänger der Elektronentheorie bin, besonders derjenigen von ihren Gestalten, welche sich auf die Abrahamschen „dynamischen Grundgleichungen“ stützt. Im obigen wollte ich nur noch ein Beispiel geben, wie sich mit Hilfe gegebener Differentialgleichungen des Feldes (abgesehen von ihrem physikalischen Wert) aus den identischen und kinematischen die elektrodynamischen Kompatibilitätsbedingungen herleiten lassen.

In ( $\alpha$ ) habe ich absichtlich den Vektor  $X$  hingeschrieben ohne ihn physikalisch zu benennen. In der Elektronentheorie heißt er von Anfang an „die Geschwindigkeit irgend eines geladenen Punktes“. Da wir aber die *Bewegung eines Elektrons als die Fortpflanzung der ihn begrenzenden Unstetigkeitsfläche im Äther* (oder im „leeren Raume“) betrachten wollen, so müssen wir sie erst aus den obigen Differentialgleichungen unter Zuhilfenahme der identischen und der kinematischen Kompatibilitätsbedingungen eruieren, bevor wir  $X$  mit dem Begriff der Geschwindigkeit eines Elektrons vermengen.

Ich setze nun wieder voraus, daß Kompatibilität herrscht, daß also die Gleichungen (1), (2), (3) sämtlich bestehen. Die Fläche  $\sigma$  ist in diesem Falle geschlossen, nämlich die Oberfläche eines Elektrons. Wegen ( $\gamma$ ) ist  $m = 0$ , also

$$[\text{curl } M] = 0, \quad \left[ \frac{\partial M}{\partial t} \right] = 0,$$

folglich nach ( $\beta$ ) auch

$$[\text{curl } E] = 0,$$

also nach der ersten der Gleichungen (2):  $e$  normal, d. h.

$$(\delta) \quad e = \bar{e} n$$

und nach (1)

$$(\epsilon) \quad [\text{div } E] = [\varrho] = \bar{e}.$$

Es bleibt also nur noch die erste der kinematischen Bedingungen (3) zu berücksichtigen übrig, welche nach ( $\delta$ ) die einfache Beziehung

$$(\zeta) \quad \left[ \frac{\partial E}{\partial t} \right] = -v \bar{e} n$$

ergibt. Von den Differentialgleichungen bleibt nur noch ( $\alpha$ ) zu berücksichtigen übrig; wegen  $[\text{curl } M] = 0$  ergibt sich hieraus

$$\left[ \frac{\partial E}{\partial t} \right] + [X\varrho] = 0,$$

also, nach ( $\epsilon$ ) und ( $\zeta$ ), als letzte elektrodynamische Kompatibilitätsbedingung:

$$(\eta) \quad v n [\varrho] = [X\varrho].$$

Sobald man nun über den Vektor  $X$  keine speziellen Festsetzungen (nämlich über seine Stetigkeitsverhältnisse) macht, kann man hieraus nichts weiter schließen, als daß der Sprung

von  $X\rho$  auf der Elektronenfläche senkrecht steht. Nach Multiplikation mit  $n$  könnte man schließlich noch

$$\mathbf{v}[\rho] = n[X\rho]$$

schreiben.

Innerhalb des Elektrons ist im allgemeinen  $X\rho \neq 0$ , außerhalb desselben  $X\rho = 0$ ; man braucht aber durchaus nicht vorauszusetzen, daß hier  $X = 0$  ist, da ja das Verschwinden des Produktes schon durch  $\rho = 0$  außerhalb des Elektrons gesichert ist. Der Vektor  $X$  ist außerhalb der Elektronen nicht gerade Null, sondern er hat da überhaupt keinen Sinn. Wer also die *Festsetzung* machen wollte, daß  $X$  außerhalb der Elektronen nicht durchaus verschwindet, und ferner, daß  $Xn$  an ihrer Oberfläche  $\sigma$  keinen Sprung erleidet, der würde aus der letzten Gleichung die Folgerung  $\mathbf{v}[\rho] = n[X\rho]$ , also

$$(c) \quad \mathbf{v} = Xn$$

ziehen können. Hiernach würde der Vektor  $X$  in der Tat die *Geschwindigkeit* irgend eines Elementes  $d\sigma$  der Oberfläche eines Elektrons bedeuten. Denn der Definition nach war  $\mathbf{v}$  nichts anderes als die Verrückungsgeschwindigkeit eines Elementes einer Unstetigkeitsfläche in der Richtung seiner Normalen  $n$ .

Wer aber, mit der Stetigkeit der Normalkomponente  $Xn$  unzufrieden, etwa die Stetigkeit des ganzen Vektors  $X$  verlangen würde, der hätte aus (c):  $X = \mathbf{v}n$ , also offenbar ein weniger erfreuliches Resultat.

Warschau, im Mai 1908.

(Eingegangen 25. Mai 1908.)

**5. Über die absolute und relative Größe  
des Phasensprunges bei senkrechter Reflexion  
an Metallen und Metallverbindungen;  
von Joh. Koenigsberger und R. Bender.**

Im folgenden sind Messungen über die Größe des Phasensprunges mitgeteilt, die der eine von uns teilweise früher<sup>1)</sup> veröffentlicht hat. Diese Beobachtungen sind hier nochmals kurz wiedergegeben und mehrere Rechenfehler in den Resultaten sind bei dieser Gelegenheit verbessert worden. Wir haben ferner Versuche und theoretische Betrachtungen über die absolute Größe des Phasensprunges an Metallen hinzugefügt. Dieser Gegenstand ist eingehend von W. Wernicke<sup>2)</sup>, P. Drude, O. Wiener behandelt worden, und die Diskussion schien durch die Annahme von Oberflächenschichten, welche die Messungen von Wiener und Drude erklären sollten, zu einem Abschluß gekommen zu sein. Das Experiment hat uns aber *bei Vermeidung von Oberflächenschichten* andere Resultate als W. Wernicke gegeben. Unsere Ergebnisse sind dieselben, die an Silber auf Glas Wiener und Drude gefunden hatten. Die Theorie, die nach den Rechnungen von P. Drude die Beobachtungen von Wernicke zu bestätigen schien, muß unserer Ansicht nach anders durchgeführt werden.

**§ 1. Phasensprung an dickeren Schichten von Gold und Platin.**

P. Drude<sup>3)</sup> hat den Phasensprung Glas-Silber gemessen, indem er Natriumlicht auf ein sehr dünnes teilweise versilbertes Glasplättchen auffallen ließ. Diese Methode läßt sich auf beliebig dicke Glas- oder Quarzplatten anwenden, falls man statt

1) R. Bender, Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1907.

2) Bezügl. der Literatur vgl. das Folgende.

3) P. Drude, Wied. Ann. 50. p. 595. 1893; 51. p. 77. 1894.

der Natriumlinien homogeneres Licht wie z. B. die Quecksilberlinien wählt.

Da die Interferenzstreifen dann meist enger geschart sind, so muß mit Ablesemikroskop beobachtet werden. Das Licht der Quecksilberbogenlampe wird vorher spektral zerlegt, so daß jeweils eine Linie ausgeblendet wird. Die Versuchsanordnung ist l. c. beschrieben.

Deckgläser und Platten aus amorphem Quarz wurden mit Gold- oder Platinlösung der Deutschen Gold- und Silberscheidanstalt (vorm. Roessler) Frankfurt a. M. überzogen. In bekannter Weise<sup>1)</sup> wurde durch langsames vorsichtiges Glühen eine festhaftende kontinuierliche<sup>2)</sup> Gold- oder Platinschicht niedergeschlagen. Alsdann werden Teile der Belegung fortgewischt. Man beobachtet die Verschiebung der Interferenzstreifen an den belegten gegen die an den unbelegten Stellen, und zwar stets in dem Sinne, daß die Interferenzstreifen am Platin gegen die an Glas um weniger als  $0,5 \lambda$  (etwa  $0,35 \lambda$ ) gegen das dünnere Keilende [bzw. um mehr als  $0,5 \lambda$  gegen das dickere Keilende] verschoben sind. Da für die elektrische Kraft der Phasensprung bei der senkrechten Reflexion aus Glas an Luft als Beschleunigung ausgedrückt  $0 \lambda$ , als Verzögerung  $1 \lambda$  beträgt, so ist also die Beschleunigung um weniger als  $0,5 \lambda$  (etwa  $0,35 \lambda$ ) vergrößert, die Verzögerung um ebensoviel verringert. Erstere beträgt also etwa  $0,35 \lambda$ , letztere  $0,65 \lambda$ .

Im folgenden sind Mittelwerte gegeben, und aus den von P. Drude<sup>3)</sup>, G. Breithaupt<sup>4)</sup>, E. Hagen und H. Rubens<sup>5)</sup> bestimmten Werte von  $n$  und  $nx$  und dem Brechungsindex des Glases theoretisch berechnet.

1) G. Breithaupt, Wied. Ann. 68. p. 46. 1899.

2) Diese Gold- oder Platinschichten sind als dünne kontinuierliche Häute vom Glas abzuziehen, wenn man die vergoldeten Glasplatten vorher kurz in verdünnte reine Salpetersäure legt. Man erhält auf diese Art freie Schichten von weniger als  $\frac{1}{10} \lambda$  Dicke.

3) P. Drude, Wied. Ann. 39. p. 481. 1896.

4) G. Breithaupt, l. c.

5) E. Hagen und H. Rubens, Ann. d. Phys. 8. p. 432. 1902; H. Kath, Wied. Ann. 62. p. 350. 1897 und W. Betz, Ann. d. Phys. 18. p. 590 1903 geben für Gold und Platin keine Zahlen.

$\Delta'$  für Platin auf Glas ( $n_D = 1,5096$ ).

$\lambda$ in $\mu\mu$	Bender	Drude	Breithaupt	Hagen u. Rubens (interpoliert)
589		0,59		0,584
554	0,61		0,64	0,593
546	0,62			0,607
436	0,65			0,611

 $\Delta'$  für Platin auf krist. Quarz ( $\perp$  Achse).

$\lambda$	Bender	Breithaupt	Hagen u. Rubens
554		0,64	
546	0,63		0,61

Die Übereinstimmung mit Drude, Breithaupt, Hagen und Rubens ist zufriedenstellend und zeigt, daß Platin, aus frischen Lösungen niedergeschlagen, die optischen Eigenschaften des massiven Metalles hat.

## Gold.

Die im folgenden angeführten Werte sind an dicken Schichten *grünen Goldes* erhalten; es sind die Grenzwerte des Phasensprunges für maximale Dicke.

 $\Delta'$  für Gold auf Glas (Mittel aus vielen Werten).

$\lambda$	Bender	Drude	Breithaupt	Hagen u. Rubens (interpoliert)
700				0,606
589		0,655		0,635
554	0,674		0,600	0,655
546	0,677			0,660
436	0,720			0,655

Das gründurchsichtige Gold hat also etwa denselben Phasensprung wie massives Gold, welches Drude gemessen hat.

Zuweilen erhält man auch aus der Rösslerschen Lösung Schichten von *blauem Gold*. Diese sind, wie die direkte Dickenmessung nach Sharp (vgl. weiter unten) ergab, und was auch aus der Menge der verwandten Lösung folgte, nicht dünner



als die Schichten grünen Goldes. Die *blauvioletten Farbe*, die alle *ganz dünnen* (unter  $0,05 \lambda$  Dicke) Schichten zeigen, hat damit nichts zu tun.

Die dicken blauen bis blauvioletten Schichten geben  $A' = 622$  für  $\lambda = 546$  und  $A' = 0,672$  für  $\lambda = 436$ , also wesentlich kleinere als für grünes Gold.

## § 2.

Wir haben die alte schon von Faraday erörterte Frage nach der Natur der verschiedenen Goldmodifikationen auch wieder untersucht. Bisher sind Goldschichten von verschiedenen Farben bekannt. Das *massive Gold* ist, durch Ausschlagen oder chemisches Auflösen in genügend dünne Schicht gebracht, gründurchsichtig. Das ist auch die Farbe, die man meist beim nassen Vergolden nach Wernicke oder durch Elektrolyse oder durch Erhitzen der Lösungen von Rössler oder Bergeat erhält. Ganz dünne Schichten, unter  $0,05 \lambda$  Dicke, gleichgültig, ob dieselben aus massivem Gold oder aus einer der oben erwähnten Lösungen hergestellt werden, sind blauviolett. Das hängt mit dem Überwiegen der im gelb maximalen Reflexion gegenüber der Absorption, mit dem Verlauf des Absorptionsmoduls und der Helligkeitsverteilung im Tageslicht zusammen; diese Erscheinung läßt sich ohne Schwierigkeit rein physikalisch quantitativ erklären gerade so, wie etwa die blauviolette Farbe einiger Chromsalze in verdünnter und ihre rote Farbe in konzentrierter Lösung. Davon ganz verschieden sind die über  $0,05 \lambda$  dicken Goldschichten mit *blauer* Farbe, die, wie W. Betz<sup>1)</sup> gezeigt hat, besonders leicht durch Kathodenzerstäubung bei kleinem Elektrodenabstand und großer Stromdichte erhalten werden. Bei Erhitzen auf  $200^\circ$  wurden die Schichten grün und durchsichtiger. Durch Kathodenzerstäubung in Sauerstoff erhielt P. Graeser<sup>2)</sup> blauviolette Schichten, die wahrscheinlich Goldoxydul waren. Doch findet Houllevigue<sup>3)</sup>, daß die blauen Goldschichten, wie sie Betz erhalten hat, vermutlich aus Goldhydrür bestehen; bei etwa  $150^\circ$  entweicht der spektroskopisch nachweisbare Wasserstoff,

1) W. Betz, Ann. d. Phys. 18. p. 603. 1903.

2) P. Graeser, Diss. Leipzig 1903.

3) L. Houllevigue, Journ. de phys. (4) 6. p. 569. 1907.

und die Schichten werden grün. Wir erhielten aus der Lösung von Rössler, wie bemerkt, bisweilen dicke blaue Schichten. Doch waren diese weder durch Erhitzen in Luft selbst bis 800° noch im Wasserstoffstrom in grünes Gold umzuwandeln; es kann also weder eine Sauerstoff- noch eine Wasserstoffverbindung gewesen sein. Vielleicht war es ein Goldcarbür; die Lösung von Rössler enthält Öle — es wäre wohl denkbar, daß alle Goldverbindungen ohne Salzcharakter ein gleichartiges Absorptionsspektrum besitzen.

Eine andere Modifikation hatte Faraday aufgefunden. Er hatte Goldplättchen, die im durchgehenden Lichte graugrün waren, auf eine Lösung von Cyankali gelegt, wo sie sich langsam lösten. Die Farbe änderte sich während des AuflöSENS, und die Plättchen wurden rein grün. Wurden nun diese Plättchen auf dunkle Rotglut erhitzt, so änderte sich die Farbe von grün in violett, oder von graugrün in amethyst-rubinrot; zwei bis drei Plättchen übereinandergelegt ergaben oft eine rein rubinrote Farbe. Waren die Plättchen nicht überhitzt, so waren sie nicht mit dem Glase verschmolzen, sondern konnten leicht weggewischt werden.

So oft nun diese erhitzten Teilchen mit einem Achatstempel gepreßt wurden, änderten sie sich und wurden grüNdurchsichtig. Durch Erhitzen wurden die Plättchen wieder violett, und zwar genügte die Hitze kochenden Öls. Sobald man aber dieselbe Stelle wieder einem Druck aussetzte, wurde die grüne Farbe wiederhergestellt. Oft genügte der Druck des Fingers, um die Farbe amethyst in grün zu ändern.

Ein Plättchen, das Faraday sehr sorgfältig im Mikroskop untersucht hat, zeigte ihm folgende Erscheinung: Der nicht erhitzte Teil war von grauer Farbe, körnig, und oft in eine Mischung von grünen und amethystfarbenen Streifen auflösbar, deren zusammengesetzte Wirkung grau ist. Beim Erhitzen wurde dann wie oben beschrieben der graue Teil ganz rot.

Es wurde versucht, Faradays Experimente nachzumachen. *Dünnes, gründurchsichtiges Blattgold*, das auf chemische Reinheit geprüft worden war, wurde auf Glasplatten gebracht und auf dunkle Rotglut erhitzt. Eine Farbenänderung trat nicht ein. Die Plättchen wurden zur Kontrolle mit nicht erhitztem Gold verglichen.

Ferner wurden die früher erhaltenen blauen und blauvioletten Schichten von eingebranntem Gold einem Drucke von 300 Atm. ausgesetzt. Die Plättchen wurden in ein einerseits zugeschmolzenes, mit Wasser gefülltes Glasrohr gebracht und in einer hydraulischen Presse dem genannten Druck eine halbe Stunde lang ausgesetzt. Die Schichten haben sich *nicht* verändert. Auch die Phasenverschiebung ist nahezu konstant geblieben. So war bei einem blauvioletten Plättchen vor und nach dem Pressen  $\Delta' = 0,395$  und  $\Delta' = 0,399$ . Dabei ist allerdings zu bedenken, daß der mit einem Achatpistill ausgeübte Druck bedeutend größer als 300 Atm. ist, da ja nur eine sehr kleine Fläche des Pistills auf das Plättchen drückt.

Von Faradays Goldblatt verschieden scheinen uns die rotgefärbten Schichten zu sein, die Hr. Geheimrat Quincke auf chemischem Wege auf Glas niedergeschlagen hat<sup>1)</sup>, und die er dem einen von uns zu zeigen die Liebesswürdigkeit hatte. Diese Schichten lassen sich zwar auch durch Druck in grünes Gold umwandeln, aber der Vorgang ist nicht reversibel. Die Schichten scheinen ihrem Aussehen nach eher eine Art kolloidaler Goldmodifikation zu sein. — Es können also mindestens 5 verschieden gefärbte Schichten aus Gold erhalten werden, von denen 2 oder 3 Goldverbindungen (Oxydule, Hydrüre, Carbüre) sein dürften.

### § 3. Dünne Schichten. — Grenzdicke für normalen Phasensprung.

Es bietet keine Schwierigkeit, mit der Lösung von Rössler beliebig dünne Gold- oder Platinschichten herzustellen und an diesen den Phasensprung zu messen. Man erhält dann *stets* einen kleineren Wert für die Verzögerung (bzw. einen größeren Wert für die Beschleunigung) als an dicken Schichten. So z. B. für Platin auf Glas

$$\lambda = 546 \quad \Delta' = 0,576,$$

für Gold

$$\lambda = 546 \quad \Delta' = 0,610; \quad \lambda = 436 \quad \Delta' = 0,677.$$

1) Vgl. auch G. Quincke, Pogg. Ann. 142. p. 192. 1871.

Es wurden nach der Methode von Sharp<sup>1)</sup> die Schichten mit der geeigneten Mischung von Kolophonium und venetianischem Terpentin kopiert. Es ist erstaunlich, wie jetzt noch nach einem Jahr Dickenunterschiede von etwa  $25\ \mu$  genau so scharf sich durch die Interferenzen wahrnehmen lassen, wie unmittelbar nach der Anfertigung.<sup>2)</sup> Für Gold liegt die Grenzdicke, bei welcher der Phasensprung annähernd (auf etwa 2 Proz.) normal, also gleich dem an massiven Schichten wird, bei  $55\ \mu$ . Für Platin ist die Grenzdicke etwa  $45\text{--}55\ \mu$ . Für  $35\ \mu$  ist der Phasensprung bereits deutlich kleiner als der normale Wert.

Die oben genannten Zahlen sind Mittelwerte aus mehreren Messungen, die alle recht gut auf etwa  $\pm 5\ \mu$  die Grenzdicke übereinstimmend ergeben.

#### § 4. Spektrometermethode von Wernicke-Wiener.

Wir hatten beobachtet, daß die Platin- und Goldschichten noch besser als auf Glas auf Glimmer eingebrannt haften. Da die Glimmerblätter planparallel sind, müssen sie nach der von W. Wernicke<sup>3)</sup> und O. Wiener<sup>4)</sup> verwandten Methode der spektralen Zerlegung und Messung der Verschiebung der Interferenzstreifen im Spektrum untersucht werden. Die Verschiebung der Streifen bei der Reflexion aus Glimmer an Gold gegen die Streifen aus Glimmer an Luft erfolgt um weniger als  $0,5\ \lambda$  nach dem blauen Ende des Spektrums (bzw. um mehr als  $0,5\ \lambda$  nach Rot), entspricht also einer Beschleunigung von weniger als  $0,5\ \lambda$  (bzw. einer Verzögerung von mehr als  $0,5\ \lambda$ ).

1) Vgl. P. Graeser, Diss. Leipzig 1903. p. 24.

2) Die Anwendbarkeit der Sharpschen Methode scheint uns auch ein Beweis dafür, daß die komplizierten Moleküle dieser Harze kaum größer als einige  $\mu$  sein können, was damit übereinstimmt, daß das  $\text{PbO}_2$ -Molekül einen Durchmesser von etwa  $0,7\ \mu$  besitzt. Statt in Messinghohlkugeln das Harz zu gießen, brachten wir einen Tropfen heiß auf eine Glasplatte und kehrten diese, als der Tropfen halbflüssig war, um. Die Oberfläche ist dadurch absolut rein. Wir erhitzen auf  $70\text{--}80^\circ$ .

3) W. Wernicke, Berliner Ber. 1875. p. 673.

4) O. Wiener, Wied. Ann. 31. p. 629. 1887.

## Resultate bei Gold.

In folgender Tabelle sind die Messungen an einer grüндurchsichtigen und einer dicken, undurchsichtigen Schicht gegeben und mit den früheren Beobachtungen (vgl. oben) verglichen.

Werte der relativen Frausenverschiebung als Verzögerung.

Spektralfarbe	Gold auf Glimmer		Gold auf Glas „massiv“ (vgl. p. 765)
	Dicke stärker als Grenzdicke	Dicke etwas kleiner als Grenzdicke	
$\lambda = 650$ rot	0,650	0,625	—
$\lambda = 585$ gelb	0,690	0,635	—
$\lambda = 550$ grün	0,690	0,650	0,677
$\lambda = 520$ blau	—	0,657	0,700

## Resultate bei Platin und Glimmer.

Die Beobachtungen sind, zusammen mit den früheren Messungen an Platin-Glas, in einer Tabelle zusammengestellt, und zwar die Werte für zwei verschiedene Schichten.

Spektralfarbe	Glimmer-Platin		Glas-Platin
	Dicke stärker als Grenzdicke	Dicke etwa 90 $\mu\mu$	
$\lambda = 650$ rot	0,675	0,630	—
$\lambda = 585$ gelb	0,691	0,630	—
$\lambda = 550$ grün	0,708	0,670	0,614
$\lambda = 520$ blau	0,720	0,690	0,660

Man sieht, die an „massiven“ (d. i. stärker als die Grenzdicke) Schichten gemessenen Werte stimmen mit den früheren für Gold gut, für Platin nicht sehr befriedigend. Die Unterschiede sind durch den verschiedenen Brechungsindex von Glas und Glimmer ( $n_D = 1,596$ ), wie sich unter Zugrundelegung der Konstanten von Drude berechnen läßt, nur zum Teil bedingt; die übrigbleibende Differenz mag auf Versuchsfehler, vielleicht auch auf das bessere Haften der Schichten auf Glimmer zurückzuführen sein.

§ 5. Phasensprung bei Substanzen, die im äußersten Rot nicht stark absorbieren.

Viele Metalloxyde und Sulfide sind im äußersten Rot ziemlich durchlässig. Wie die Formel

$$\operatorname{tg} \Delta = \frac{2 n x}{n^2(1 + x^2) - 1}$$

zeigt, wird praktisch der Phasensprung  $= \pm \lambda/2$  gesetzt werden können, wenn  $x$  etwa  $\leq 0,05$  ist, da dann  $\Delta'$  statt 0,500 gleich höchstens 0,503 wird. Dies läßt sich ohne besondere Versuchsanordnung feststellen. Die kleinen Splitter oder Blätter einer Substanz haben etwa 0,05 mm Dicke. Wenn durch diese direktes Sonnenlicht im unverdunkelten Zimmer wahrnehmbar ist, was etwa der Helligkeit von 1 H.K. in 1 m entspricht, so ist das eine Absorption, für die  $x$  etwa 0,05 beträgt.

Bringt man vor den Spalt des Spektrometers eine hochpolierte Metallplatte, auf die man eine Spiegelglasplatte gepreßt hat, so gibt die zwischen Metall und Glas vorhandene Luftschicht im Spektrum Interferenzstreifen, genau so wie das mit Metall belegte Glimmerplättchen. Der Ort eines solchen dunklen Interferenzstreifens ist bestimmt durch die Gleichung:

$$\Delta' \cdot \lambda + 2d = \lambda(m + 1/2),^1$$

wobei  $\Delta' \cdot \lambda$  die Phasenverschiebung bei der Reflexion Luft-Metall,  $d$  die Dicke der Luftschicht, gleich  $\lambda(m + 1/2)$  gleich einer ungeraden Anzahl von halben Wellenlängen ist. Innerhalb der Spaltbreite ist die Dicke als konstant zu betrachten. Ist der Spalt sehr breit, so trifft diese Voraussetzung nicht zu; die Streifen sind aber dann verwaschen, und werden nicht zur Messung benützt.

Es ist notwendig darauf zu achten, daß während der Messung die Interferenzstreifen nicht wandern. Das Verschieben der Streifen wird durch mangelhaftes Aufkitten und zu große Temperaturschwankungen hervorgerufen. Im Rot gilt dann:

$$2d = (m + n)\lambda_n, \text{ für } n = 0 \text{ bis } n = n,$$

1) Es ändert an der Rechnung nichts, wenn man die Verzögerung bei der Reflexion aus Glas an Luft statt 0  $\lambda$  gleich 1  $\lambda$  setzt (vgl. p. 783 unten).

also

$$m = \frac{\lambda_n}{\lambda_0 - \lambda_n}$$

und daher  $\Delta'$  für ein beliebiges  $\lambda_\mu$

$$m + \frac{\lambda_0 - 3\lambda_\mu}{\lambda_0 - \lambda_\mu},$$

worin  $m$  aus den Beobachtungen im Rot zu berechnen ist.

*Kleiner werden die Fehler*, wenn ein anderes Verfahren eingeschlagen wird. Aus vier oder fünf Beobachtungen im Rot wird ein guter Wert von  $m$  abgeleitet; er braucht nur so genau zu sein, daß man sicher weiß, auf welche *ganze Zahl*  $m$  abzurunden ist. Dann rechnet man mit diesem Wert von  $m$  die Lage der dunklen Streifen im Spektrum unter der Annahme des Phasensprunges von  $\frac{1}{2}\lambda$  aus, die dementsprechenden berechneten Wellenlängen seien  $\lambda'_\mu$ , die wirklich beobachteten  $\lambda_\mu$ . Dann ist

$$\Delta'_\mu = \frac{1}{2} + \frac{(m + \mu)(\lambda_\mu - \lambda'_\mu)}{\lambda_\mu},$$

und hierin ist im wesentlichen nur die genau bestimmbare Differenz  $\lambda_\mu - \lambda'_\mu$  maßgebend,  $m$  und  $\mu$  sind, da sie ganze Zahlen sein müssen, leicht zu bestimmen.

Eisenglanz von Ouro Preto<sup>1)</sup> (Brasilien).

Platte II der Basis.

Mittelwerte $\lambda$	$\Delta'_0$	Mittelwerte $\lambda$	$\Delta'_0$
600	0,500	520	0,544
580	0,505	500	0,567
560	0,505	480	0,554
540	0,506	460	0,579 (?)

Eisenglanz parallel zu einer Prismakante geschliffen; von Elba.<sup>1)</sup>

Ein solches Stück hatte Hr. Prof. E. A. Wülfing in Danzig in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt. Trotzdem das einfallende Licht nicht vollständig polarisiert war, werden doch deutlich voneinander verschiedene Werte von  $\Delta'$  erhalten,

1) Dieser Eisenglanz ist auf seine elektrische Leitfähigkeit und chemische Zusammensetzung untersucht (Physik. Zeitschr. 7. p. 570. 1906).



je nachdem die Prismenkante parallel oder senkrecht zum Spalt war.<sup>1)</sup>

$\lambda$	$d_o$			$d_s$	
	beob.	nach P. Glan <sup>2)</sup> interpoliert	nach Foersterling berechnet	beob.	nach Foersterling berechnet
600	0,50	0,547	0,510	0,50	0,505
580	0,52	0,530	0,515	0,50	0,514
560	0,52	0,540	0,519	0,51	0,516
540	0,55	0,547	—	0,51	—
520	0,55	0,555	—	0,52	—
500	0,56	0,564	—	0,54	—
480	0,61	0,575	0,552	0,58	0,548

Die Zahlen in der dritten und fünften Kolumne sind nach den Messungen von C. Foersterling<sup>3)</sup> für  $n$  und  $x$  berechnet, die an dem Eisenglanz von Kragerö (Peder Ankers Grube auf Langö) angestellt werden. Dieser Eisenglanz verhält sich *chemisch* und in bezug auf den *galvanischen Widerstand* etwas, aber nicht wesentlich anders wie der von Elba.<sup>4)</sup> Ein Teil der Unterschiede ist auch auf die größere Ungenauigkeit unserer optischen Messungen zu sehen. Die von E. A. Wülfing (Tscherm. Mitt. 15. p. 71. 1896) direkt gemessenen Brechungsexponenten des Eisenglanz von Elba stimmen gut mit den Werten, die Foersterling für den Eisenglanz von Kragerö nach der Methode von Jamin berechnet hat, ebenso nicht publizierte Bestimmungen des einen von uns über das Reflexionsvermögen des Eisenglanz von Elba. Oberflächenschichten bilden sich am Eisenglanz nicht in der Weise, daß sie optisch von Einfluß wären.

1) Das an einer Kristallfläche senkrecht reflektierte Licht kann im allgemeinen elliptisch polarisiert sein (vgl. F. Pockels, Lehrbuch der Kristalloptik p. 431. 1906). Doch hier, wo Symmetrieebenen vorliegen, und die Schwingungsrichtung  $\parallel$  bzw.  $\perp$  zu Symmetrieeachsen ist, muß auch das reflektierte Licht linear polarisiert sein.

2) P. Glan, Wied. Ann. 7. p. 652. 1879.

3) C. Foersterling, Beilagebd. d. N. J. f. Min. 25. p 344. 1907.

4) Vgl. *Analysen u. Messungen* J. Koenigsberger u. O. Reichenheim, N. J. f. Min. 2. p. 20. 1906. Es ist vielleicht von Interesse darauf aufmerksam zu machen, daß der *Eisenglanz* der *Peder Ankersgrube* auf Langö bei Kragerö jetzt elastisch von W. Voigt, optisch von Foersterling, thermoelektrisch und auf seine Ausdehnung von Bäckström, elektrisch und chemisch von Reichenheim u. Koenigsberger durchuntersucht ist.

## Manganit von Ilefeld.

$\lambda'$	$\Delta_c$	$\Delta_c$
600	0,5	0,51
570	0,51	0,51
550	0,55	0,52
530	0,56	0,54
500	0,58	0,55

Die Fläche war aus einem Manganitkristall  $\parallel$  der  $c$ -Achse und angenähert  $\parallel$   $b$ -Achse geschliffen. Der mit  $\Delta_c$  bezeichnete Phasensprung entspricht der Schwingung des elektrischen Vektors parallel zur  $c$ -Achse.

## § 6. Antimonglanz von Shikoku (Japan).

Diese Substanz ist zu weich, als daß man ebene Flächen anschleifen könnte, andererseits sind die Spaltflächen meist gekrümmt oder geknickt, so daß man keine Glasplatten darauf pressen kann, um eine keilförmige Luftschicht zu erhalten. Daher wurden die Flächen mit einer dünnen Gelatineschicht überzogen, und zwar sofort nach dem Herstellen der Oberfläche. Hierdurch wird auch die Bildung der Oberflächenschicht, die am Antimonglanz so leicht auftritt und die eine dünne Haut von Antimonhydroxyd sein dürfte, verhindert.

Ein Nachteil ist, daß die Schichtdicke der Gelatine etwas vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft abhängt; auf den Brechungsindex hat das dagegen keinen merkbaren Einfluß. Die Methode der Totalreflexion ergab:

$\lambda$	$n$
670	1,5358
589	1,5412
546	1,5433
486	1,5575

Die Übereinstimmung von  $n_D$  mit der Angabe von H. Walbott (Wied. Ann. 68. p. 473. 1899) zeigt, daß Gelatine für viele Zwecke ein genügend definiertes Material ist.

Die Formeln zur Berechnung (den Phasensprung als Verzögerung genommen) lauten:

$$\frac{1}{2} \lambda_\mu - \Delta' \lambda_\mu + 2 d n_\mu = \lambda_\mu (m + \mu + \frac{1}{2})$$

und im Rot:

$$2 d n_{\mu} = \lambda_{\mu} (m + \mu + \frac{1}{2}),$$

woraus

$$m = \frac{\frac{1}{2} n_0 \lambda_1 - \frac{1}{2} n_1 \lambda_0}{n_1 \lambda_0 - n_1 \lambda_0}$$

aus je zwei aufeinanderfolgenden Streifen berechnet.  $n$  ist der Brechungsindex der Gelatine.

Man berechnet auch hier wieder für alle Teile des Spektrums die Wellenlänge  $\lambda'_{\mu}$ , falls der Phasensprung gleich  $\frac{1}{2} \lambda'_{\mu}$  wäre,

$$\lambda'_{\mu} = \frac{d n_{\mu}}{n_2 + \mu + \frac{1}{2}}$$

und

$$A' = \frac{\frac{1}{2} \lambda'_{\mu} - (m + \mu)(\lambda_{\mu} - \lambda'_{\mu})}{\lambda_{\mu}}$$

$\lambda$	Elektrischer Vektor			
	c-Achse	ber. nach Müller	a-Achse	ber. nach Müller
656	0,50	0,495	0,50	0,486
610	0,492	0,494	0,485	0,475
589	0,485	0,487	0,469	0,474
527	0,442	0,476	0,415	0,471
510	0,432	0,472	0,400	0,468

Berechnet wurde der Phasensprung nach den Werten von  $n$  und  $n\alpha$  in der Untersuchung von E. C. Müller.<sup>1)</sup>

Die direkt beobachteten Werte sind im Grün kleiner als die nach E. C. Müller berechneten. Die Ursache ist unseres Erachtens nur zum kleinen Teil in der Veränderlichkeit der Schichtdicke der Gelatine zu suchen. Es sei darauf hingewiesen, daß die an einer braunen Zinkblende von Ites<sup>2)</sup> direkt gemessene Absorption Werte ergab, die beträchtlich verschieden waren von denen, die Horn<sup>3)</sup> aus der Beobachtung der elliptischen Polarisation an demselben

1) E. C. Müller, Beilagebd. d. N. J. f. Min. 17. p. 187. 1903.

2) P. Ites, Über die Abhängigkeit der Absorption von der Farbe in krist. Körpern. Preisschrift und Dissert. Göttingen 1902—1903. p. 81.

3) G. Horn, Beiträge zur Kenntnis der Dispersion des Lichtes in absorbierenden Kristallen. Beilagebd. d. N. J. f. Min. 12. p. 307. 1898.

Material erhalten hatte. Hier sind also die Fehler in der Bestimmung von  $n$  und  $nx$  in der Methode von Jamin zu suchen, die hauptsächlich durch die recht schräge Inzidenz und den dadurch verstärkten Einfluß von Politurfehlern und Oberflächenschichten bedingt sind.

§ 7. Bestimmung des Phasensprunges an Metallen und beliebigen Metallverbindungen.

Wir haben hier eine Modifikation der Methode von Wernicke und Wiener angewandt, die wohl zuerst H. Kath<sup>1)</sup> angegeben hat. Wir haben massive Metalle untersucht. Es hat sich aber gezeigt, daß diese Ergebnisse weitaus die ungenauesten sind, weil sie erst indirekt durch Berechnung erhalten werden, und keine der Zahlen sich direkt experimentell oder theoretisch angeben läßt. Auch war unsere Versuchsanordnung (l. c. beschrieben) nicht günstig, da uns nur ein kleiner Spektralapparat mit geringer Dispersion zur Verfügung stand, und die Beobachtung mit dem Auge vorgenommen wurde.

Die Formeln zur Berechnung lauten:

$$(1 - n) \frac{2d}{\lambda_n} = m + n + \frac{1}{2} - \Delta'_n, \quad 2)$$

gibt den Ort des dunklen Streifen, wobei Phasenverzögerung angesetzt ist. Unbekannt sind  $d$ ,  $m$ ,  $\Delta_n$ ; falls nun  $\Delta_n$ , was ja stets der Fall, nur wenig von der Wellenlänge abhängt, also z. B.  $\Delta_n = \Delta_0 + \alpha \cdot \lambda_n$  gesetzt werden kann, so lassen sich aus den  $n$  Gleichungen  $d$ ,  $m$ ,  $\Delta_0$  und  $\alpha$  entweder nach der Methode der kleinsten Quadrate oder graphisch berechnen. Ziemlich einfach und recht brauchbar ist auch folgendes Rechenverfahren: Aus den Wellenlängen je zweier aufeinanderfolgenden Interferenzstreifen wird unter der Voraussetzung der Konstanz von  $\Delta'$  die Dicke  $d$  ausgerechnet.

$$2d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}.$$

1) H. Kath, Wied. Ann. 62. p. 328. 1897. Diese Untersuchung ist dem einen von uns bei Abfassung der Inaug.-Diss. leider entgangen.

2) Man sieht leicht, daß es gleichgültig ist, ob man die Phasenverzögerung bei der Reflexion aus Glas an Luft gleich Null oder einem ganzen Multiplum von  $\lambda$  gleich setzt; es wird dadurch nur der experimentell ganz gleichgültige Wert von  $m = m - 1$ . Daher ist es auch nicht möglich zu entscheiden, ob  $\Delta' = 0,63$  oder  $1,63$ ,  $2,63$  usw. ist.

Dann wird aus allen Werten von  $2d$  das Mittel genommen. Hierauf wird für jede Wellenlänge  $2d/\lambda_1$  berechnet, und das muß gleich  $m + \frac{1}{2} - \Delta'$  sein, woraus ohne weiteres, da  $m$  eine ganze Zahl ist und  $\Delta'$  ein Bruch, der Phasensprung  $\Delta'$  zu ersehen ist. Hier seien nur die Mittelwerte für Platin und Eisenkies gegeben.

Platin (massiv, rein v. Heraeus,  
poliert bei C. Zeiss, Jena).

Pyrit von V. Giuf bei Sedrun.<sup>1)</sup>

$\lambda$	$\Delta'$ (als Verzögerung)
640	0,650
610	0,648
589	0,657
554	0,677
520	0,640

$\lambda$	$\Delta'$ (als Verzögerung)
620	0,480
590	0,520
560	0,530
530	0,520
500	0,530

### § 8. Über den absoluten Wert des Phasensprunges.

Wie oben gezeigt wurde, ergeben einwandsfreie Messungen, daß der Phasensprung der elektrischen Kraft bei senkrechter Inzidenz an Gold und Platin einer Verzögerung von mehr als  $0,5\lambda$  und weniger als  $0,75\lambda$ , oder einer Beschleunigung von mehr als  $0,25$  und weniger  $0,5\lambda$  entsprechen muß. Praktisch ist es für das optische Verhalten der Metalle in jeder Hinsicht gleichgültig, ob die Phasendifferenz durch eine Verzögerung oder Beschleunigung bewirkt ist, und wäre auch theoretisch aus der Intensität oder Form der reflektierten Wellen nicht zu erschließen.

Gleichwohl haben die meisten Forscher angenommen, daß die Frage experimentell wie theoretisch entschieden werden könnte und zwar durch Beobachtung des Phasensprunges bei kontinuierlich abnehmender Dicke der Metallschicht. Wir wollen als Beispiel die Beobachtung und Versuchsanordnung von P. Drude<sup>2)</sup> wählen. Ein keilförmiges Blättchen war unten teilweise mit einer ebenfalls keilförmigen Silberschicht belegt. Die Verschiebung der Interferenzstreifen, und zwar der Mitte

1) Dieser Pyrit ist auf seine Absorption im Ultrarot (Physik. Zeitschr. 4. p. 495. 1903) und auf seine elektrische Leitfähigkeit (Physik. Zeitschr. 7. p. 570. 1906) untersucht.

2) P. Drude, Wied. Ann. 50. p. 595. 1893; 51. p. 77. 1894.

der dunklen Streifen, des aus Glas an Silber  $\perp$  reflektierten Lichtes gegen die Streifen des aus Glas an Luft reflektierten Lichtes wurde gemessen. Diese Verschiebung nimmt von 0 bis auf  $\frac{3}{4}\lambda$  zu und zwar im Sinne einer Verzögerung. Wenn wir zunächst von Oberflächenschichten absehen, so würde nach Drude, Wernicke und Wiener folgen, daß der Phasensprung bei der Reflexion aus Luft an Glas einer Verzögerung von  $\frac{3}{4}\lambda$  gleichkommt. Dasselbe hatte schon früher nach einer andern Methode O. Wiener<sup>1)</sup> gefunden. Bald darauf aber zeigte W. Wernicke<sup>2)</sup>, daß eine Silberschicht in einer Flüssigkeit einen Phasensprung zeigt, der mit zunehmender Dicke des Silbers von 0 bis  $\frac{1}{4}\lambda$  und zwar im Sinne einer Beschleunigung wächst. Sowohl Drude wie Wiener haben durch diesen Versuch und hauptsächlich wohl durch die Ergebnisse der von P. Drude aufgestellten Theorie<sup>3)</sup> bewogen, den von Wernicke gefundenen absoluten Wert für normal erachtet, und dagegen die Verzögerung von  $\frac{3}{4}\lambda$  auf Einfluß von Oberflächenschichten zwischen Glas und Silber geschoben.

Silber ist aber überhaupt, auch in Luft, ein *ungeeignetes* Material, weil abgesehen von der an jedem Metall adhären- den, optisch aber nur wenig wirksamen Wasserhaut die Oberfläche sich stets allmählich in Oxyd oder Sulfid verwandelt. Oberflächenschichten wären daher bei Silber wohl zu erwarten. Dies, sowie die Vernachlässigung der Dicke der Silberschicht bzw. der in ihr stattfindenden vielfachen Reflexionen mag eine der Ursachen in der Diskrepanz der verschiedenen Wellenlängenbestimmungen mit dem Interferentialapparat von Fabry und Perot sein. Doch bei näherer Prüfung der Theorie von P. Drude ist uns ein Bedenken aufgestoßen, das wir hier mitteilen. Die von P. Drude aus seiner früheren Untersuchung übernommenen Formeln sind durch Spezialisierung der von W. Voigt<sup>4)</sup> entwickelten allgemeinen Gleichungen entstanden und enthalten die Annahme, daß in der absorbierenden Schicht mehrfach reflektierte Wellen vernachlässigt werden. Dies ist offenbar auch noch bei recht geringer Dicke der Metalle zulässig, ist aber unseres Erachtens

1) O. Wiener, Wied. Ann. 31. p. 629. 1887.

2) W. Wernicke, Wied. Ann. 51. p. 448. 1894.

3) P. Drude, Wied. Ann. 51. p. 77. 1894; 43. p. 126. 1891.

4) W. Voigt, Wied. Ann. 25. p. 95. 1885; 35. p. 76. 1888.

nicht mehr richtig, wenn man zur Dicke 0 den Übergang suchen will. Wie man sich aus der Durchrechnung des Beispiels an durchsichtigen Medien leicht überzeugen kann, ist in diesem Fall Kontinuität nur bei Berücksichtigung aller reflektierten Wellen zu erhalten. Bei größerer Schichtdicke können auch bei durchsichtigen Substanzen die mehrfach reflektierten Wellen vernachlässigt werden. Es kann aber auch die Theorie von Drude den Sinn, in welchem der Phasensprung sich ändert, kaum richtig angeben, weil nach unseren Messungen für die Dicke, bei welcher die Änderung merklich anfängt, Platin- wie Goldschichten bereits durchsichtig sind. In einer Schicht von  $30\ \mu$  Dicke werden etwa 10 Proz. des durchgehenden Lichtes durchgelassen. Die Theorie müßte daher wohl allgemeiner gehalten werden und etwa an die Darlegungen von O. Walker<sup>1)</sup> und an die von P. Drude<sup>2)</sup> in der Physik des Äthers für Hertzsche Wellen aufgestellten Grundformeln anknüpfen. Theoretisch liegt also unseres Erachtens kein Grund vor, die Werte, die Wernicke gefunden hat, als normale zu bezeichnen. Wir sind im Gegenteil für Gold und Platin wenigstens auf Grund sorgfältiger Versuche zur Ansicht gelangt, daß eine Verzögerung von  $\frac{3}{4}\lambda$  normal ist.

Eine große Bedeutung wird vielfach den Bögen zugeschrieben, die bei der Spektrometermethode die dunklen Interferenzstreifen am Glas mit dem entsprechenden am Silber verbinden. Auch wir fanden wie Wernicke, daß die Bögen sowohl nach Rot wie nach Violett hin vorhanden sind und bemerkten in Übereinstimmung mit Kath, daß im Rot der Zusammenhang nach dem Roten, im Violett der entgegengesetzte besser hervortrat. Wir glauben aber nicht, daß hieraus irgendwelche Schlüsse über die allmähliche Änderung des Phasensprunges gezogen werden können. Die Grenze da, wo der Gold- oder Platinbelag weggewischt wurde, ist keine keilförmige kontinuierliche, sondern eine diskontinuierliche; manchmal sind auch ganz schmale Streifen Metall neben der Grenze noch stehen geblieben. Wir glauben, daß die Erscheinung durch die *Beugung* bedingt ist.

Unsere Versuche wurden in verschiedener Art angestellt.

1) O. Walker, Ann. d. Phys. 10. p. 195. 1903.

2) P. Drude, Physik des Äthers p. 580. 1894.



Glasplatten wurden mit keilförmigen Platin- und Goldschichten überzogen.<sup>1)</sup>

Bei Platin hatte die dünnste Stelle des Keiles dieselbe Farbe (nicht Lichtintensität) wie die dickste; die *Verzögerung*<sup>2)</sup> nahm von 0 auf  $0,64 \lambda$  zu, wenn man die Interferenzen im Glas beobachtete.

Der Goldkeil war an der dünnsten Stelle rein violett und ging allmählich in blaugrün über; die *Verzögerung* wuchs von 0 auf  $0,58 \lambda$ .

Da aber auf diese Anordnung der Einwand von Wernicke zutreffen könnte, daß die erste auf Glas sich bildende Schicht nicht reines Metall, sondern irgend eine Verbindung desselben ist, was auf die Ausscheidung des Platins aus der Roessler'schen Lösung bei Rotglut vielleicht auch zutreffen könnte, so haben wir die Anordnung verwandt, mit der Wernicke den „normalen Phasensprung“ fand. Ein dickes Spiegelglas mit sehr schönem Platinkeil wurde ausgesucht; auf dieses wurde ein Prisma mit kleinem spitzen Winkel (etwa  $5^\circ$ ) in der durch nachstehende Zeichnung erläuterten Weise aufgekittet. Aus dem Platinkeil waren mit dem Messer einige breitere Streifen herausgenommen worden, so daß parallel der Längskante des Keiles Platin verschiedener Dicke scharf an Glas grenzte.

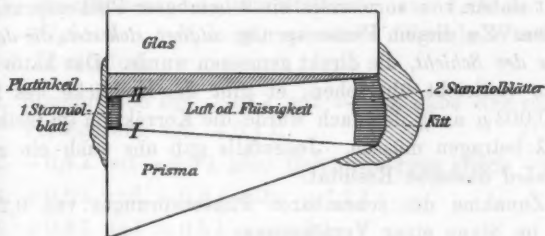
In den keilförmigen Zwischenraum mußte eine geeignete Flüssigkeit gebracht werden. Es ist schwierig, eine solche zu finden; denn es ist starke Reflexion an der Grenze I erforderlich, damit nicht die Reflexion II zu sehr überwiegt und dadurch die Interferenzen nicht wahrnehmbar werden. Deshalb mußte die Flüssigkeit recht hohen Brechungsindex haben; wenn sie dabei auch noch ein wenig absorbierte, so war das nur günstig. In Methylenjodid wurde Schwefel und Jod aufgelöst; die Lösung in den Zwischenraum gebracht, und dann wurde sofort mit Wasserglas ringsum zugekittet, um die Verdunstung zu verhindern. Auf diese Art erhält man sehr schöne Interferenzstreifen. Die Verschiebung dieser gegeneinander wurde im Na-Licht gemessen, und an einzelnen markierten Stellen

1) Man erreicht dies, indem man die Platte vor dem völligen Eintrocknen der Platinlösung etwas schräg stellt.

2) Die Streifen am Platin waren gegen die an Luft nach dem dünneren Keilende hin verschoben.

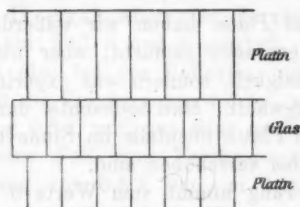
später nach der Methode von Sharp die Dicke des Platinkeiles festgestellt. Die Messungen geben folgende Resultate,

Seitlich.



Die Interferenzstreifen von oben gesehen.

Die Lage des Pt und der Flüssigkeit ist dieselbe wie oben.



die in Bruchteilen von Wellenlängen des Natriumlichtes ausgedrückt sind. Die Verzögerungen sind +, die Beschleunigungen — bezeichnet.

Was unter korrigiertem Phasensprung verstanden ist, soll gleich im folgenden erörtert werden.

Phasensprung		Doppelte Dicke direkt gemessen
beobachtet	korrigiert	
+0,30	+0,33	0,03
+0,40	+0,46	0,06
+0,50	+0,60	0,10
+0,51	—	—
+0,49	+0,61	0,12
+0,45	+0,60	0,15
+0,25	+0,60	0,35
+0,15	+0,60	0,45
+0,00	+0,65	0,65
-0,10	+0,60	0,70

Der Phasensprung von Platin an der Flüssigkeit mit  $n = 1,9$  sollte etwa 0,61 bis 0,62 betragen.

Wie man sieht, ist der Platinkeil nicht unendlich dünn; es ist daher von vornherein ein scheinbarer Phasensprung vorhanden. Zu diesem Phasensprung *addiert sich stets die doppelte Dicke der Schicht*, die direkt gemessen wurde. Das hatte Wernicke vielleicht übersehen; er gibt die Enddicke des Keiles auf  $0,003 \mu \text{ an}^1$ , demnach würde die Korrektur im Gelb etwa  $0,05 \lambda$  betragen müssen. Jedenfalls gab uns auch ein *zweiter Platinkeil* dasselbe Resultat:

Zunahme des scheinbaren Phasensprunges von 0,25 auf 0,50 im Sinne einer Verzögerung.

Hier wurde jedoch die Dicke nicht nach dem mühsamen Verfahren von Sharp gemessen; deshalb sind die Zahlen nicht angegeben.

An *Gold* und *Platin* haben wir außerdem noch in derselben Weise Messungen gemacht, aber nicht als Zwischenschicht eine Flüssigkeit, sondern was experimentell wesentlich einfacher, Luft gewählt. Man beobachtet dann, daß die Interferenzstreifen am Platin ebenfalls im Sinne einer Verzögerung gegen die am Glas verschoben sind.

Die Verzögerung nimmt vom Werte 0 an der dünnsten Stelle des Platinkeiles zu bis etwa auf  $0,7 \lambda$  im Sinne einer Verzögerung relativ zu Glas (Verschiebung nach dem dünnen Ende des Luftkeiles). Da die Dicke des Platinkeiles an dieser Stelle etwa  $0,15$  bis  $0,2 \lambda$  ist, so ist die *gesamte um die doppelte Dicke vermehrte korrigierte Verzögerung relativ zu Glas in Luft ca.  $1,05 \lambda$* . Bei der Reflexion an demselben Platinkeil in der Flüssigkeit (vgl. oben) beträgt die Phasensprungdifferenz an der dünnsten Stelle bereits etwa  $0,2 \lambda$  und wird der Normalwert früher erreicht. Eine Erklärung dafür können erst die streng behandelten Grenzbedingungen geben. Kombinieren wir die Resultate der Beobachtungen in Methylenjodid (I) und in Luft (II), so folgt:

Aus I ergibt sich, daß der Phasensprung für senkrechte Reflexion aus dem durchsichtigen Medium an Metall entweder

1) Diese Dicke ist *auffallend gering*; der Grenzwert des Phasensprunges, d. i. die erste merkbare Änderung, an Silber tritt nach Drude schon bei etwa  $0,1 \lambda$  Dicke ein, wo die Korrektur also  $0,2 \lambda$  betragen würde.

$-0,4\lambda$ <sup>1)</sup>,  $+0,6\lambda$ ,  $+1,6\lambda$  ist, je nachdem der Phasensprung für Reflexion aus stärker brechender Flüssigkeit an Glas gleich  $-1\lambda$ ,  $0$ ,  $+1\lambda$  gesetzt wird.

Da der Phasensprung für Reflexion aus Luft an Glas gleich  $-1/2\lambda$  oder  $+1/2\lambda$  ist, so wären folgende Werte für Versuch II möglich:

1. Kombination von  $-0,4\lambda$  mit  $-0,5\lambda$  gäbe eine relative Verzögerung von  $+0,1\lambda$ .
2.  $-0,4\lambda$  mit  $+0,5\lambda$  gäbe Beschleunigung gleich  $-0,9\lambda$ .
3.  $+0,6\lambda$  und  $-0,5\lambda$  gäbe  $+1,1\lambda$ .
4.  $+0,6\lambda$  und  $+0,5\lambda = +0,1\lambda$ .
5.  $+1,6\lambda$  und  $-0,5\lambda = +2,1\lambda$ .
6.  $+1,6\lambda$  und  $+0,5\lambda = +1,1\lambda$ .

Der Versuch II ergab aber eine Verzögerung von etwa  $1,05\lambda$ , also sind nur Fall 3 und 6 möglich.

Entweder ist also bei der Reflexion aus durchsichtigem Medium an Metall die Verzögerung  $+0,6\lambda$ , aus Luft an Glas die Beschleunigung  $0,5\lambda$ , und aus Glas an Luft gleich  $0\lambda$ .

Oder im ersten Fall eine Verzögerung von  $1,6\lambda$ , im zweiten Verzögerung von  $0,5\lambda$  und im dritten Verzögerung von  $1\lambda$ .

Im folgenden soll theoretisch erörtert werden, was das Ergebnis dieser Versuche eigentlich bedeutet.

#### § 9. Theoretische Folgerungen über den absoluten Wert des Phasensprunges bei senkrechter Reflexion.

Die elektromagnetische Lichttheorie ergibt<sup>2)</sup>, daß für den elektrischen Vektor bei der senkrechten Reflexion des Lichtes aus dem durchsichtigen schwächer brechenden Medium (z. B. Luft) am durchsichtigen stärker brechenden (z. B. Glas) ein Phasensprung von  $\pm 0,5\lambda$  auftritt, gerade so, wie in der elastischen Lichttheorie für den Fresnelschen Vektor, bei der Reflexion aus Glas an Luft dagegen  $0\lambda$  oder  $\pm 1\lambda$ . Bei der

1) Die Verzögerungen sind positiv, die Beschleunigungen negativ bezeichnet.

2) Vgl. z. B. die Darstellung von P. Drude in Winkelmanns Handbuch d. Phys. 6. (Optik) p. 1248 u. 1301. Leipzig 1906.

senkrechten Reflexion des Lichtes aus einem durchsichtigen Medium an einem stark absorbierenden ist der Phasensprung

$$\Delta \cdot \lambda = \frac{\Delta}{2\pi} \cdot \lambda$$

für den elektrischen Vektor durch die Formel (I)

$$\operatorname{tg} \Delta_{z=p} = + \frac{2 \nu x}{\nu^2 (1 + x^2) - 1}$$

gegeben.

Es seien zunächst einige Betrachtungen über den absoluten Betrag, den die rechte Seite der Gleichung annehmen kann, beigelegt. Nach den Angaben von Drude<sup>1)</sup> soll für die in der Natur vorkommenden Metalle bei der Reflexion Luft-Metall  $2n\kappa/n^2 + n^2\kappa^2 - 1$  nicht größer als 1 werden. Der Phasensprung als Verzögerung aufgefaßt, wäre also zwischen  $\frac{1}{2}\lambda$  ( $\operatorname{tg} \Delta = 0$ ) und  $\frac{5}{8}\lambda$  ( $\operatorname{tg} \Delta = +1$ ) gelegen.

Es sei nun in der Formel  $n = 1$  gesetzt (was für Gold in blau nahe zutrifft), dann erhält man  $\operatorname{tg} \Delta = +2/\kappa$ ; für  $\kappa < 2$  ist  $\operatorname{tg} \Delta > +1$ ; für  $\kappa = 0$  wird  $\operatorname{tg} \Delta = +\infty$ ,  $\Delta = \frac{3}{4}\lambda$ .

$\Delta$  scheint also recht wohl in einzelnen Fällen Werte annehmen zu können, die größer sind als  $\frac{5}{8}\lambda$ . Dies gilt noch mehr bei der Reflexion Glas-Metall. Hier lautet die Formel:

$$\operatorname{tg} \Delta = - \frac{2n\kappa \cdot n'}{n^2 + n^2\kappa^2 - n'^2}.$$

Setzt man  $n = 1$ ,  $n' = 1,5$ , so ist

$$\operatorname{tg} \Delta = - \frac{8}{\kappa - 1,25 : \kappa}.$$

Ist  $\kappa$  beispielsweise gleich 1,2 (was wieder für Gold in blau nahe realisiert ist), so erhält man

$$\operatorname{tg} \Delta = +2,64,$$

$$\Delta = +0,692 \cdot \lambda.$$

Die von uns an Pt und Au gemessenen Werte, die bis  $+0,7 \cdot \lambda$  gehen, scheinen also Berechtigung zu haben.

Aus der Ableitung der Formel (I) folgt, daß ein positiver Wert von  $\Delta$  eine Phasenverzögerung, ein negativer eine Phasenbeschleunigung darstellt.

1) P. Drude, Winkelmanns Handb. d. Physik p. 1809. 1906.

I. Nehmen wir zunächst senkrechte Reflexion aus einem schwächer brechenden Medium von  $n_0$  an einem stärker brechenden Medium von  $n$  an, dessen  $\kappa$  variiert werden kann.  $\nu = n/n_0$ , also  $> 1$ , demnach  $\operatorname{tg} \Delta$  stets positiv. Wenn  $\kappa$  nahe gleich 0, so  $\operatorname{tg} \Delta = 0$ ,  $\Delta = \pm \pi$ ,  $\Delta' = \pm 0,5$ , weil für den elektrischen Vektor der Phasensprung gleich  $\pm \frac{1}{2} \lambda$  beträgt. Wenn jetzt  $\kappa$  wächst, so bleibt  $\operatorname{tg} \Delta$  stets positiv, der Winkel  $\Delta$  muß also aus Kontinuitätsgründen zwischen  $\pi$  und  $\frac{3}{2} \pi$  liegen, die Verzögerung  $\Delta'$  also:  $0,5 < \Delta' < 0,75$ .

Ganz analog gilt für die Beschleunigung  $-\Delta$ ;  $\operatorname{tg}(-\Delta)$  muß zwischen 0 und  $+\infty$  liegen, also die Beschleunigung  $-\Delta$  zwischen  $-\pi$  und  $-\pi/2$ , und  $-0,5 < -\Delta' < -0,25$ .

Dies ist z. B. der Fall bei der Untersuchung von Eisenglanz usw. nach der Methode p. 773; hier ist  $\nu > 1$  und  $\kappa$  nimmt vom Rot bis zum Violett zu.

II. Wir betrachten jetzt den Fall, daß  $\nu < 1$  ist, also z. B. Reflexion aus Glas an Luft oder aus Glas an Silber.

Zunächst ist für  $\kappa$  nahe 0,  $\operatorname{tg} \Delta = 0$ ,  $\Delta = 0$  oder  $\pm 2\pi$ , weil wir wissen, daß in diesem Fall für den elektrischen Vektor der Phasensprung einer geraden Anzahl von Wellenlängen gleich ist. Wenn jetzt  $\kappa$  allmählich wächst, so wird der Ausdruck zunächst negativ, bis  $\nu^2 \kappa^2 = 1 - \nu^2$  ist, dann wird  $\operatorname{tg} \Delta = -\infty$ , springt für einen etwas größeren Wert von  $\kappa$  auf  $+\infty$ , und wird schließlich maximal gleich 0; in diesem Fall muß also die Verzögerung von  $2\pi$  durch  $\frac{3}{2}\pi$  auf  $\pi$ , also auch hier für stark absorbierende Substanzen  $0,5 < \Delta' < 0,75$ , oder ganz analog eine Beschleunigung  $\Delta'$ , die zwischen  $-0$  und  $-0,5$ , für stark absorbierende Medien  $-0,25 > \Delta' > -0,5$ .

III. Wir nehmen jetzt  $\kappa$  sehr groß an, und lassen  $\nu$  von einem Wert größer als 1 zu einem Wert kleiner als 1 variieren. Es wird dann  $\operatorname{tg} \Delta$ , wie man sofort sieht, sich nur wenig ändern. Wenn also z. B. erst Platin an Glas grenzt und allmählich in Gold übergeht, so bleibt die Verzögerung  $0,5 < \Delta' < 0,75$  bzw. die Beschleunigung  $-0,5 < -\Delta' < -0,25$ .

IV. Wenn  $\kappa$  sehr klein, und  $\nu$  ist erst  $> 1$ , so ist  $\operatorname{tg} \Delta = 0$  und  $\Delta' = \pm 0,5$ . Wenn  $\nu$  allmählich gleich 1 wird, so ist  $\operatorname{tg} \Delta = 2/n\kappa$  positiv sehr groß; wenn  $\nu$  etwas kleiner als 1 wird, und  $1 - \nu^2 = 2\nu^2 \kappa^2$ , so ist  $\operatorname{tg} \Delta = -\infty$  und wird dann rasch über negative Werte gleich 0. Also für  $\nu > 1$  muß

$\Delta' = +0,5$  sein für  $\nu = 1 = +0,75$ , für  $\nu < 1 = +1$ , während die Beschleunigung  $-\Delta'$  von  $-0,5$  über  $-0,25$  zu 0 geht.

Die obigen Betrachtungen zeigen aber nur, wie der Phasensprung sich unter den angegebenen Bedingungen, Variation von  $\nu$  oder  $\alpha$  in der Substanz selbst, ändert. Wenn, wie bei den oben angegebenen Versuchen, die Dicke einer Substanz sich allmählich ändert, so ergibt das ganz andere Übergänge.

Über die absolute Größe des Phasensprunges kann uns weder das Experiment noch die Theorie völligen Aufschluß geben aus dem Grunde, weil die Frage danach keinen Sinn hat. Es ist für alle Berechnungen vollkommen genügend, innerhalb des Intervalles von 0 bis  $2\pi$  bzw. 0 bis  $1\lambda$  den Wert des Phasensprunges zu kennen.<sup>1)</sup> Man kann beliebige ganze Multipla von  $2\pi$  addieren oder subtrahieren, also statt der Verzögerung  $+\frac{3}{2}\lambda$  die Beschleunigung  $-\frac{1}{2}\pi$  setzen. Es genügt, um dies graphisch auszudrücken, den Ort auf dem Kreis zu kennen. Der Übergang von einem Punkt zu einem anderen kann dann je nach der Versuchsanordnung im Sinne des Uhrzeigers oder entgegengesetzt dazu erfolgen.

#### § 10. Die gelbe Farbe der dünnsten Oxyd- und Oberflächenhäute auf Metallen.

Wenn auf einem Metall wie Platin, Eisen, Nickel usw. eine äußerst dünne Niederschlagshaut entsteht, oder z. B. elektrolytisch abgeschieden wird, so ist stets die Farbe des von der Haut überzogenen Metalles etwas gelblicher als die freie Oberfläche, und das tritt mit zunehmender Dicke der Schicht stärker hervor. Vielfach findet man in der Literatur, daß diese gelbe Farbe ohne weiteres als die Interferenzfarbe gelbweiß erster Ordnung gedeutet wird, die also in Luft einer Schichtdicke von etwa  $135\mu$  entsprechen würde. Das ist aber nicht zutreffend; wir konnten uns durch Versuche (Niederschlagen von Bleisuperoxyd in genau bekannter Menge<sup>2)</sup>) davon

1) Natürlich muß man im Lauf derselben Rechnung die Bezeichnungen beibehalten, da bei Annahme einer Beschleunigung an Stelle einer Verzögerung die Ordnungszahl der Interferenzen sich um eine Einheit ändert.

2) Vgl. J. Koenigsberger u. W. Müller, Physik. Zeitschr. 6. p. 849. 1905.



überzeugen, daß der gelbliche Ton schon bei einer Dicke von etwa  $5-10\ \mu\mu$  vorhanden ist.

Das läßt sich leicht aus der Dispersion des Phasensprunges erklären. Sehen wir zunächst von mehrfachen Reflexionen ab, und nennen wir die an der Grenze Luft-Oxyd reflektierte Intensität  $J_1$ , die am Metall reflektierte  $J_2$ , so können wir  $J_2$  zerlegen in  $J_1' + J_2'$ , wobei  $J_1'$  so groß wie  $J_1$  ist. Der Gangunterschied von  $J_1$  und  $J_1'$  beträgt  $2dn - \frac{1}{2}\lambda + \Delta'\lambda$  für den elektrischen Vektor, worin  $\Delta'$  der Phasensprung ist. Die Dicke  $2d$  ist etwa  $15\ \mu\mu = 0,03\lambda$  (mittlerer Wellenlänge). Der Gangunterschied ist also für Platin im Gelb etwa gleich  $0,16\lambda$ , im Blau etwa gleich  $0,23\lambda$ ; es wird also weniger Blau als Gelb reflektiert, daher die gelbe Farbe. Dies macht sich natürlich mit zunehmender Dicke um so stärker geltend, wie sich leicht zeigen läßt, wenn man die Werte in die bekannten Intensitätsformeln einsetzt, weil bei Annäherung an  $\frac{1}{2}\lambda$  ein kleiner hinzukommender Gangunterschied viel größere Intensitätsunterschiede bewirkt; außerdem werden aber  $J_1 + J_1'$ , die sich über  $J_2'$  superponieren, viel intensiver, weil die Reflexion der dünnen Schicht mit steigender Dicke wächst und erst etwa bei  $30\ \mu\mu$  Dicke ihren normalen Wert erreicht.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurde der Phasensprung für senkrechte Inzidenz von Licht der Quecksilberbogenlampe bei der Reflexion aus Glas an Platin und Gold gemessen. *Derselbe ist für Schichten, die dicker als  $50\ \mu\mu$  sind, derselbe wie für massives Platin.* Die zusammenhängenden, abziehbaren Gold- und Silberschichten, die aus Roesslerscher Lösung entstehen, haben also optisch die Eigenschaften massiven Platins.

2. *Unter etwa  $50\ \mu\mu$  Schichtdicke ist für Gold und Platin die Verzögerung kleiner, die Beschleunigung größer als die an stärkeren Schichten.*

3. Die verschiedene Farbe dünner Goldschichten ist zum Teil auf Bildung chemischer Verbindungen zurückzuführen.

3. Für Substanzen, die im äußersten Rot durchlässig sind, kann der Phasensprung aus den Interferenzstreifen im Spektrum des reflektierten Lichtes bequem bestimmt werden. Die Methode wurde auf *Eisenglanz, Manganit und Antimonglanz* angewandt.

5. Die für ganz undurchlässige massive Substanzen ausgedachte Methode von H. Kath wurde auf *Pyrit* angewandt.

6. Der Phasensprung bei der Reflexion aus Glas an Platin und Gold nimmt mit zunehmender Schichtdicke dieser Metalle im Sinne einer Verzögerung von 0 auf  $0,6\lambda$  zu verglichen mit dem an Luft. Der Phasensprung bei der Reflexion aus einer stark brechenden Flüssigkeit an Platin nimmt verglichen mit der Reflexion an schwächer brechendem Glas im Sinne einer Verzögerung von  $0,6$  zu, ebenso bei der Reflexion aus Luft im Sinne einer Verzögerung. Daß die Theorie von P. Drude eine Zunahme im Sinne einer Beschleunigung ergibt, liegt unseres Erachtens vielleicht an einer nicht ganz strengen Vernachlässigung. Wir haben darzulegen versucht, daß der absolute Wert des Phasensprunges nur im Bereich von 0 bis  $2\pi$  bestimmt sein kann, daß man aber jedes ganze Multiplum von  $2\pi$  addieren und subtrahieren kann, und daß es ganz gleichgültig ist, ob man für Platin eine Verzögerung von  $0,6\lambda$  oder eine Beschleunigung von  $0,4\lambda$  annimmt. Je nach den Bedingungen des physikalischen Experimentes kann der kontinuierliche Übergang von einem Wert des Phasensprunges zu einem anderen im Sinne einer Verzögerung oder aber einer Beschleunigung erfolgen. Will man jedoch, nach dem Vorgange von Wernicke, Wiener und Drude, den Übergang aus unendlich dünner Schicht bis zur Grenzdicke als den absoluten Wert des Phasensprunges bestimmend ansehen, so muß dieser nach unseren Versuchen als Verzögerung gedeutet werden.

7. Die gelbe Färbung der dünnsten Oberflächenhäute (unter  $20\mu$  Dicke) auf vielen Metallen beruht auf der Dispersion des Phasensprunges dieser Metalle.

Freiburg i. B., Physikal. Institut.

(Eingegangen 10. Juni 1908.)

**6. Die Gesetze der Temperaturstrahlung  
und die Intensitätsverteilung im Spektrum  
der Quecksilberlampe;  
von A. Pflüger.**

1. Die Bestrebungen zur Schaffung eines brauchbaren Molekülmodelles machen quantitative Messungen in Linien- und Bandenspektren dringend wünschenswert. Zu dieser Frage einen Beitrag zu liefern ist der Zweck der nachfolgenden Untersuchungen, deren Veröffentlichung ich, durch andere Umstände an ihrer raschen Weiterführung verhindert, nicht länger hinausschieben möchte.

Man findet die experimentelle Literatur bis zum Jahre 1903 in einer Arbeit von K. Langenbach<sup>1)</sup> verzeichnet, der die Intensitätsverhältnisse der Spektren leuchtender Gase in Geisslerröhren photometrisch untersucht und wahrscheinlich gemacht hat, daß sich das Intensitätsmaximum wie bei der Temperaturstrahlung mit wachsender Belastung der Röhren (wachsender Temperatur) nach dem Violett verschiebt. Außer diesen und den in der gegenwärtigen Abhandlung erwähnten sind mir nur die Arbeiten von Vaillant<sup>2)</sup> und Castelli<sup>3)</sup> bekannt geworden.

Photometrische Messungen beschränken sich auf das Gebiet des sichtbaren Spektrums und bedürfen der Beziehung auf ein Spektrum bekannter Energieverteilung. Entschieden vorzuziehen ist ihnen die Benutzung der Thermosäule oder des Bolometers, die innerhalb der vorläufig anzustrebenden Genauigkeitsgrenze direkt vergleichbare Werte auch für die unsichtbaren Spektralgebiete liefern. Sie haben gegenüber photometrischen Beobachtungen den Nachteil geringer Empfindlichkeit und bedürfen darum starker Lichtquellen. Messungen an

1) K. Langenbach, Ann. d. Phys. 10. p. 739. 1903.

2) P. Vaillant, Compt. rend. 142. p. 81. 1906.

3) E. Castelli, Phil. Mag. 14. p. 784. 1907.

gewöhnlichen Geissleröhren sind mit ihnen nicht ausführbar und man ist beschränkt auf solche Spektren, die sich in großer Intensität herstellen lassen.

Als solche kommen zunächst die Funkenspektren der Metalle in Betracht. Ich habe gezeigt<sup>1)</sup>, daß diese ein Maximum der Intensität im äußersten Ultraviolett besitzen und daß auch die stärkeren Linien in anderen Teilen des Spektrums ausreichen, um Messungen mit der Thermosäule zu gestatten. Unzweifelhaft deutet das starke ultraviolette Maximum auf interessante Gesetzmäßigkeiten hin, die zu untersuchen eine wichtige Aufgabe wäre. Indessen gehören dazu größere Mittel als diejenigen des hiesigen Instituts. Denn es kommt offenbar darauf an, die Erzeugung der Funken unter ganz einfachen experimentellen Bedingungen vorzunehmen. Die gewöhnliche Methode mittels Induktorium und Kapazität führt zu unübersichtlichen und verwickelten elektrischen Verhältnissen, deren Entwirrung wieder komplizierte Hilfsapparate und entsprechende Versuchsfehler bedeutet, — Fehler, die im Verein mit den Übelständen des zur Thermosäule gehörigen hochempfindlichen Galvanometers keine zuverlässigen und reinlichen Messungen gestatten würden. Nur eine Gleichstromquelle von sehr hoher Spannung kann hier in Frage kommen, die aber im hiesigen Institut nicht zur Verfügung steht.

Nun besitzen wir mit der Heraeus'schen Quecksilberlampe ein verhältnismäßig einfach gebautes Spektrum von sehr hoher Intensität. Ihre Konstanz, auf die es bei ausgedehnten Messungen ankommt, ist befriedigend und die äußeren Bedingungen, unter denen sie brennt, lassen sich leicht reproduzieren. In der Tat haben die Herren Küch und Retschinsky<sup>2)</sup> durch sorgfältige Vergleichung photometrischer Aufnahmen des Spektrums eine Reihe interessanter Gesetzmäßigkeiten aufgefunden. Diese Resultate waren nunmehr quantitativ nachzuprüfen und auf meine Bitte hat mir die Firma W. C. Heraeus in liebenswürdigster Weise die benutzten für den speziellen Zweck gebauten Quarzlampen überlassen. Ich spreche der

1) A. Pflüger, *Ann. d. Phys.* **13.** p. 890. 1904.

2) R. Küch u. T. Retschinsky, *Ann. d. Phys.* **20.** p. 563. 1906; **22.** p. 595 u. 852. 1907.

Firma und den Herren Küch und Retschinsky auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

2. Zum Verständnis des folgenden ist es wünschenswert, die Besonderheiten der Quarz-Quecksilberlampe und die Ergebnisse der genannten Forscher kurz anzuführen.

Die elektrische Charakteristik der Lampe ist abhängig von der aus den Elektroden entwickelten Dampfmenge, und diese von der Kühlung der Elektroden. Schaltet man Vorschaltwiderstand aus, so kann man durch *starke* Kühlung (Luftstrom oder Wasserspülung) bewirken, daß Dampfdruck und Klemmenspannung konstant bleiben und nur die Stromstärke wächst. Umgekehrt wachsen Dampfdruck und Spannung stark, die Stromstärke bleibt konstant, wenn man die Kühlung entsprechend schwächer wählt. In beiden Fällen steigt mit wachsender Wattbelastung die Temperatur zu sehr hohen Werten an. Sorgt man für gleichmäßige Kühlung, so kann man die Lampe stundenlang bei beliebig gewählter Stromstärke und Spannung mit befriedigender Konstanz brennen lassen. Die Empfindlichkeit der Lampe gegen die Kühlung ist indessen sehr groß und eine vollkommene Konstanz nur sehr schwierig und selten zu erreichen.

Bei niedriger Belastung erfüllt der Lichtbogen den ganzen Querschnitt des Lampenrohres, bei hoher Belastung zieht er sich auf einen Faden von ca. 5 mm Durchmesser zusammen.

Die wesentlichsten Resultate der Strahlungsmessungen von Küch und Retschinsky sind die folgenden:

Mit wachsender Temperatur (wachsender Wattbelastung) wächst die ultraviolette Gesamtstrahlung schneller als die sichtbare (Messung mit photoelektrischem Strom).

Im kontinuierlichen Grunde des sichtbaren Spektrums wächst die Intensität kürzerer Wellen schneller als die der längeren (photometrische Messung).

Im Linienspektrum zeigen die Linien ein gruppenweise verschiedenes Anwachsen der Intensität (photometrische Messung).

Die Linien werden verschieden stark innerhalb des leuchtenden Quecksilberdampfes absorbiert und zwar ergibt sich eine deutliche Gesetzmäßigkeit, indem in allen Serien die Linien kleiner Wellenlängen weniger absorbiert werden als diejenigen größer Wellenlängen (Vergleich photographischer Aufnahmen

des aus verschieden dicken Schichten des Dampfes stammenden Spektrums).

Von nahe beieinander liegenden Linien wird die stärkere am stärksten absorbiert (Vergleich photographischer Aufnahmen; es sei schon hier bemerkt, daß dies Resultat in solcher Allgemeinheit nicht zutrifft, sondern vermutlich nur innerhalb einer Serie gilt).

Erhöht man die Belastung, so kann man das Wachstum der Intensität mit steigender Temperatur verfolgen, vorausgesetzt, daß man den Dampfdruck durch gute Kühlung konstant hält, um die Verbreiterung der Linien zu verhindern. Dann wächst die Intensität der kürzeren Wellenlängen schneller als die der langsamen (Vergleich photographischer Aufnahmen. Auch dies Resultat gilt, wie unten gezeigt werden soll, nur innerhalb einer Serie).

Schon häufig ist die Vermutung geäußert worden, daß die bekannten Strahlungsgesetze bis zu einem gewissen Grade auch bei Linienspektren zutreffen, wenn man nur Linien derselben Serie miteinander vergleicht. Zu weitertragenden Schlüssen bedarf es indessen ausreichenden Beobachtungsmateriales, mit dessen Beschaffung die nachfolgenden Untersuchungen einen Anfang machen. Es gilt, bei verschiedenen Belastungen (Temperaturen) der Lampe die Intensität und Absorption verschiedener Linien miteinander zu vergleichen.

#### Die Versuchsanordnung.

3. Die benutzten Lampen sind von Küch und Retschinsky ausführlich beschrieben. Ich beschränke mich auf die Angabe, daß zwei Lampen aus Quarzröhren von 46 cm Länge und 2 cm Weite, mit planparallelen angeschmolzenen Quarzverschlußplatten bestehen. Eine dritte hat 10 cm Länge. Diese drei, „Längslampen“ genannt, dienen für Längsdurchsicht und sind für Wasserkühlung eingerichtet.

Die vierte „Querlampe“ hat die gewöhnliche Form der Heraeus'schen Quarzlampen, mit Kühlung durch Kupferkühlrippen. Sie ist mit seitlich angeschmolzenen planparallelen Quarzplatten ausgerüstet, um den Lichtbogen in Querdurchsicht benutzen zu können. Die Kühlung kann durch einen

gegen die Kühlrippen gerichteten Luftstrom verstärkt werden, wobei die Konstanz indessen nicht sehr befriedigend ist. Dasselbe gilt von der Wasserkühlung der anderen Lampe. Es treten häufig kleine Schwankungen ein, die besonders bei Differenzmessungen sehr nachteilig sind, und zu ständiger Kontrolle und vorsichtiger Beurteilung der Messungen nötigen.

Die Beobachtungen wurden teils mittels eines Lummer-Brodhunschen Photometers, teils mittels eines sehr lichtstarken Spektrometers (Objektive 61 mm Öffnung, Öffnungsverhältnis 1:5) mit Rubensscher Thermosäule im Okular und Panzergalvanometer ausgeführt. Für das sichtbare Spektrum diente ein großes Flintglasprisma. Im Ultraviolett wurde ein großes Steinsalzprisma von  $80^\circ$  brechendem Winkel benutzt, dessen brechende Flächen durch Quarzplatten, mit Glycerin aufgekittet, geschützt sind. Ein solches Prisma verbindet den Vorzug der Billigkeit mit viel größerer Dispersion (zwischen 358 und  $231 \mu\mu$   $11^\circ$ ) gegenüber einem Quarzprisma ( $4^\circ 40'$ ). Für die gegenwärtige Untersuchung war dies von Hrn. Hans Heele in Berlin in vorzüglicher Qualität angefertigte Prisma wegen seiner großen Lichtstärke ( $5 \times 12$  cm Fläche) von unschätzbarem Wert. Genauere Beschreibung gebe ich an anderer Stelle. Die zugehörigen Quarzlinen haben 5 cm Durchmesser und 32 cm Brennweite für *D*-Licht.

Eine Beobachtungsreihe dauert im allgemeinen eine bis mehrere Stunden. Es hängt von Zufälligkeiten ab, ob die Lampen während dieser Zeit genügende Konstanz bewahren und das Galvanometer keine allzu unberechenbaren Nullpunktswanderungen infolge der starken Heizkraft der großen Lampen und der dadurch bedingten Ungleichmäßigkeit der Zimmertemperatur ausführt. Es kommt hinzu die starke Ozonentwicklung der Lampen, die ein dauerndes Verweilen nur bei guter Ventilation des Beobachtungsraumes möglich macht. Eine Abdeckung der Lampen hätte diese Unannehmlichkeiten nur zum Teil beseitigt und dafür ihre bequeme Zugänglichkeit verhindert. Infolge dieser Umstände waren die Beobachtungen sehr zeitraubend. Zahlreiche Beobachtungsreihen mußten verworfen werden, wenn die Konstanz der Anordnung sich in unkontrollierbarer Weise geändert hatte.



## Intensitätsmessungen an Serienlinien.

4. Wir stellen uns zunächst die Aufgabe, das relative Wachstum der Intensität von Linien derselben Serie mit wachsender Belastung der Lampe zu bestimmen. Wachsende Belastung bedeutet wachsende Temperatur des leuchtenden Dampfes. Ohne behaupten zu wollen, daß die Strahlung des Dampfes eine Temperaturstrahlung sei, wird es doch von Interesse sein zu untersuchen, ob und in welchem Maße die Gesetze der Temperaturstrahlung wenigstens qualitativ befolgt werden.

Ich setze zunächst eine Tabelle der Serienlinien des Quecksilberspektrums hierher.<sup>1)</sup> Man vergleiche auch die photographische Aufnahme des Spektrums in der Arbeit von Küch und Retschinsky.<sup>2)</sup>

Tabelle 1.

Serienlinien des Quecksilberspektrums.

$\lambda$	1. Neben- serie	2. Neben- serie	$\lambda$	1. Neben- serie	2. Neben- serie
5460,97		3 <sub>I</sub>	2803,69	6 <sub>I</sub>	
4358,56		3 <sub>II</sub>	2759,88		6
4046,78		3 <sub>III</sub>	2752,91		4
3663,46	4 <sub>I</sub>		2699,74	7 <sub>I</sub>	
3663,05			2675,20		7
3655,00			2655,29	5 <sub>II</sub>	
3650,31			2653,86		
3341,70		4	2652,22		
3131,95			2576,31		5
3131,66	4 <sub>II</sub>		2536,12	5 <sub>III</sub>	
3125,78			2534,89		
3027,66			2482,14	6 <sub>II</sub>	
3025,79	5 <sub>I</sub>		2462,15		5
3023,64			2446,96		6
3021,68			2399,64	7 <sub>II</sub>	
2967,64	4 <sub>III</sub>		2378,40	6 <sub>III</sub>	
2967,37			2345,41		6
2925,51		5	2301,75	7 <sub>III</sub>	
2893,67		4			

1) Nach Kayzers Handbuch der Spektroskopie 2. p. 545.

2) Ann. d. Phys. 22. Taf. IV. 1907.

Wir unterscheiden zwei Serien von Triplets. Von letzteren sind die für uns wichtigsten durch angehängte römische Ziffern als zusammengehörig bezeichnet und wir werden die Linien später durch diese Bezeichnungsweise charakterisieren. Die beiden Tripletserien sind sehr wahrscheinlich als sechs, durch Gesetzmäßigkeiten in zwei Gruppen geteilte Serien aufzufassen und unsere Untersuchungen werden diese Auffassung bestätigen. Wir sehen ferner, daß die Linien der ersten Nebenserie eine sehr komplizierte Struktur haben. Die erste jedes Triplets besteht aus vier, die zweite aus drei, die dritte aus zwei Komponenten. In der Tabelle sind diese Komponenten nur bei den Triplets 4 und 5 angegeben.

Nun ist die Dispersion des Spektralapparates zu gering, und die hohe für die Thermosäule erforderliche Intensität bedingt eine zu große Breite des Spaltes, als daß wir diese Komponenten voneinander trennen könnten. Unsere Messungen werden daher nur die Gruppe als ganzes betrachten. Aus demselben Grunde müssen wir solche Linien von der Messung ausschließen, denen andere starke Linien zu sehr benachbart sind, um bei dieser Spaltbreite von ihnen getrennt zu werden. Endlich ist das ganze Gebiet 250—260  $\mu\mu$  auszuschließen, da hier der Quecksilberdampf eine auch im nicht leuchtenden Zustande vorhandene sehr starke Absorptionsbande besitzt (vgl. weiter unten) und schließlich sind insbesondere in der zweiten Nebenserie viele Linien zu schwach. Es bleiben somit von der ersten Nebenserie nur die folgenden Glieder übrig:

$4_I$	$5_I$	$6_I$	$7_I$
$4_{II}$	$5_{II}$	$6_{II}$	$7_{II}$
$4_{III}$		$6_{III}$	

von der zweiten Nebenserie nur:

$3_I$	$3_{II}$	$3_{III}$
-------	----------	-----------

5. *Erste Nebenserie.* Zu den Messungen dienten Querlampe und Thermosäule, wobei durch Quarzlin sen ein Bild des Bogens auf den Spalt des Spektrometers entworfen oder auch die Lampe direkt vor den Spalt gestellt wurde. Um größtmögliche Konstanz zu erzielen, wurde auf künstliche Kühlung verzichtet, und somit die bei wachsender Belastung eintretende Spannungssteigerung und damit Verbreiterung der Linien in Kauf

genommen. Diese Verbreiterung ist übrigens außerordentlich gering und nur bei sehr großer Dispersion merkbar. Die Methode war schon aus dem Grunde bei der Querlampe nötig, weil man bei konstanter Spannung zur Erzielung einer genügend großen Belastungsdifferenz größere Stromstärken hätte wählen müssen, als die Lampe verträgt.

Gemessen wurde bei zwei verschiedenen Belastungen, deren kleinere noch gerade genügend große Galvanometerausschläge gab, unter ständiger Kontrolle sowohl der Wattbelastung mittels eines Präzisionsampere- und Voltmeters, wie der Empfindlichkeit des Galvanometers. Wenn die Spannung und Stromstärke während der ganzen Dauer des Versuches sich nur in geringem Maße änderte, wurde Proportionalität der Intensität der Strahlung mit der Wattbelastung als in sehr kleinen Bereichen richtig angenommen (nach vorhergehenden Kontrollversuchen) um sämtliche Messungen auf gleiche Belastung reduzieren zu können. Überschritt die Änderung 3 Proz., so wurde die Messung verworfen. Die Messungen wurden mehrfach wiederholt, und in einer Sitzung sowohl sämtliche Linien, als auch einzelne Triplets und Glieder mit gleicher römischer Indexziffer für sich untersucht.

Da unsere Messungen zunächst nur relative sind, wurde weder auf die geringe Verbreiterung der Linien mit wachsender Spannung, noch auf die Zusammenschnürung und die Veränderung der Struktur des Lichtbogens mit wachsender Belastung Rücksicht genommen. Ich glaube, daß diese Vernachlässigungen auf die Allgemeinheit der Resultate ohne Einfluß sind.

Die Tab. 2 und 3 geben die Messungsergebnisse für eine willkürlich herausgegriffene Beobachtungsreihe an sämtlichen Linien der ersten Nebenserie für die Belastungen 300 und 600 Watt. Diese Ergebnisse decken sich durchaus mit denen der übrigen Beobachtungsreihen.

Tab. 2 gibt die reduzierten Galvanometerausschläge. Die Einrichtung der Tabelle ist ohne Erläuterung verständlich. Skt. bedeutet Skalenteile. Die eingeklammerten Zahlen bedeuten das Verhältnis der Skalenteile und damit der Intensität der Linien größerer Wellenlänge zu der nachfolgenden.

Tabelle 2.

Intensität der Linien der ersten Nebenserie:

1. bei 300 Watt Belastung.

	4		5		6		7
I	260 Skt.	(3,80)	68,5 Skt.	(2,97)	23 Skt.	(2,37)	9,7 Skt.
II	186 „	(4,71)	39,6 „	(2,93)	13,5 „	(2,50)	5,4 „
III	38,9 „				5,7 „		

2. bei 600 Watt Belastung.

	4		5		6		7
I	873 Skt.	(3,34)	262 Skt.	(2,58)	101 Skt.	(1,91)	52,8 Skt.
II	508 „	(2,95)	172 „	(2,45)	70,4 „	(2,35)	29,9 „
III	183 „				29,0 „		

Trotz der oben erwähnten Vernachlässigungen lassen diese Zahlen aufs deutlichste die Gesetzmäßigkeiten in der Intensitätsverteilung erkennen. Würde man die Galvanometerausgänge einfach nach Wellenlängen ordnen, so erhielte man folgende Reihe mit der größten Wellenlänge beginnend:

873 508 262 183 101 52,8 172 70,4 29,9 29,

also keine erkennbare Gesetzmäßigkeit. Wohl aber tritt diese hervor beim Betrachten der Tab. 2. Wir sehen, daß wir die

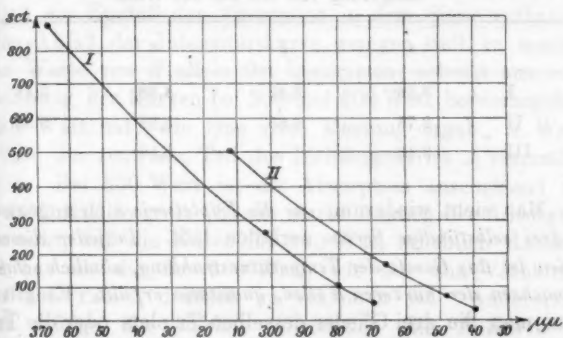


Fig. 1. Intensitätsverteilung in den Teilserien I und II der ersten Nebenserie bei 600 Watt Belastung.

*Tripletserie in drei selbständige Serien zerfallen können, deren jede von den Gliedern mit gleicher römischer Indexziffer gebildet wird. Innerhalb jeder dieser Serien fällt die Intensität mit abnehmender Wellenlänge, und zwar ist die Intensitätskurve deutlich nach unten konvex. Dies Verhalten ist ganz analog dem der Intensitätskurve der Temperaturstrahlung, auf der kurzwelligen Seite des Maximums.*

*Auch innerhalb eines jeden Triplets fällt die Intensität mit abnehmender Wellenlänge.*

Endlich schwanken die Intensitätsverhältnisse zwischen zwei aufeinanderfolgenden Gliedern jeder Serie zwischen ca. 5:1 und 2:1, und nehmen innerhalb jeder Serie mit abnehmender Wellenlänge ab — ein Umstand, der bei der Konstruktion von Molekülmodellen zu beachten ist.

Noch deutlicher treten die Analogien zur Temperaturstrahlung hervor, wenn man Tab. 3 betrachtet. Die Zahlen dieser Tabelle bedeuten die Verhältnisse der Intensitäten derselben Linie bei wachsender Belastung (wachsender Temperatur). Die Zahl 4,35 in der zweiten Horizontalreihe bedeutet z. B., daß die Intensität der Linie  $5_{II}$  bei Steigerung der Wattbelastung von 300 auf 600 Watt im Verhältnis 1:4,35 gewachsen ist.

Tabelle 3.

Intensitätssteigerung von Linien der ersten Nebenserie bei Belastungssteigerung von 300 auf 600 Watt.

	4	5	6	7
I	3,86	3,82	4,38	5,43
II	2,73	4,35	5,22	5,53
III	3,43	—	5,10	—

Man sieht wiederum, wie die *Tripletserie* sich ungezwungen in drei selbständige Serien zerfallen läßt. In jeder dieser drei Serien ist das Gesetz der Temperaturstrahlung, nämlich schnelleres Anwachsen der kürzeren Wellen, qualitativ erfüllt. Es gilt nicht, wenn man die drei Glieder desselben Triplets oder die Tripletserie als Ganzes betrachtet, d. h. wenn man die Zahlen nur nach abnehmender Wellenlänge ordnet.

6. Allerdings bedürfen unsere Ergebnisse einer Einschränkung. Denn die Gesetze der Temperaturstrahlung beziehen sich auf die Funktion  $E/A$ , wo  $E$  die Intensität der Strahlung für die betreffende Wellenlänge,  $A$  das Absorptionsvermögen bedeutet. Nur wenn  $A = 1$  ist, d. h. wenn der leuchtende Dampf für die betreffende Wellenlänge als undurchlässig bezeichnet werden kann, ist unser Schluß ein bündiger. Nun haben aber die Untersuchungen von Küch und Retschinsky gezeigt, daß  $A$  für die Querlampe zwar von beträchtlicher Größe, aber nicht gleich 1 ist, und meine Nachprüfungen haben dies bestätigt. Ferner werden nach Küch und Retschinsky in allen Serien die Linien kleiner Wellenlänge schwächer absorbiert, und dies würde die Funktion  $E/A$  für die kleineren Wellen im Verhältnis größer machen als in unserer Tabelle. Wenn ferner in jeder Serie das Absorptionsvermögen mit steigender Belastung in genau gleichem Maße wachsen würde, wie das Emissionsvermögen, so wären die Zahlen der Tab. 3 ohne jede Beweiskraft. Letzteres ist indessen wenig wahrscheinlich und für einige Linien der zweiten Nebenserie habe ich, wie unten gezeigt werden soll, sogar erwiesen, daß das Absorptionsvermögen in gleichem Maße, das Emissionsvermögen in verschiedenem Maße wächst. Ich glaube daher, daß auch eine genaue Untersuchung der Absorptionsverhältnisse, die ich demnächst hoffe ausführen zu können, an meinen Schlüssen nichts ändern wird.

Daß ein Einfluß der Absorption in dem Sinne vorhanden ist, den Abfall der Intensitätskurve weniger steil zu machen als die Werte von  $E$  allein ihn bestimmen, scheint aus einer Vergleichung der Kurven bei 300 und 600 Watt hervorzugehen. Bei 600 Watt hat, wie eine rohe Messung ergab,  $A$  Werte über 0,6. Im zentralen Teil des Lichtbogens ist  $A$  vermutlich gleich 1. Bei 300 Watt ist die Absorption anscheinend nur etwa ein Drittel so groß. Dieser starke Anstieg der Absorption hat bewirkt, daß die Kurve für 600 Watt erheblich flacheren Abfall hat als die für 300 Watt, wie aus den Verhältniszahlen der Tab. 2 deutlich zu erkennen ist. Andererseits kommt infolge der starken Absorption die  $E$ -Kurve für 600 Watt wahrscheinlich sehr nahe an die wahre  $E/A$ -Kurve heran.

Es sei schließlich bemerkt, daß auch im Ultraviolett ein „kontinuierlicher Grund“ des Spektrums vorhanden ist, der als geringfügig gegenüber der Intensität der Linien vernachlässigt wurde. Er würde, wenn wir ihn berücksichtigen wollten, nur auf die Intensitätsbestimmung der schwächsten Linien bedeutenderen Einfluß üben, und die Steigerung der Intensität der kürzeren Wellen relativ noch größer machen als in Tab. 3 angegeben.

7. *Das Triplet  $3_1$ ,  $3_{II}$ ,  $3_{III}$  der zweiten Nebenserie.* Die große Intensität dieser Linien erlaubte die Benutzung eines engen Spaltes und damit die Trennung von  $3_{II}$  und  $3_{III}$  von den sehr nahe benachbarten, zu keiner Serie gehörigen Linien. Die Versuchsanordnung ist dieselbe wie oben, nur besteht die Optik aus Glas; das Prisma ist ein Rutherfordsches.

Die Intensitäten der Linien verhalten sich bei 620 Watt Belastung:

$$3_1 : 3_{II} : 3_{III} = 780 : 113 : 213.$$

Die mittlere Linie ist also die schwächste.

Küch und Retschinsky haben bis ca. 430 Watt Belastung der Querlampe gleiches Anwachsen der Intensität der drei Linien gefunden. Meine Messungen mittels der Thermosäule bestätigen dies Resultat, zeigen aber, daß die Intensitätskurven oberhalb 400 Watt auseinanderzweigen derart, daß  $3_1$  erheblich schneller wächst als  $3_{II}$ , und  $3_{II}$  etwas stärker wie  $3_{III}$ . Wir sehen also, daß auch hier *innerhalb eines Triplets die Gesetze der Temperaturstrahlung nicht gelten*, und dieser Schluß ist ein bündiger, da es gelungen ist, nachzuweisen, daß das Absorptionsvermögen für die drei Linien in gleichem Maße anwächst. Die übrigen Linien dieser Nebenserie sind zu schwach, um eine Untersuchung zu gestatten. Man wird aber wohl annehmen dürfen, daß die Überlegungen für die erste Nebenserie auch hier gelten, daß also die Serie in drei Serien zu zerfallen ist, innerhalb deren die Gesetze der Temperaturstrahlung qualitativ erfüllt sind.

#### Absorptionsmessungen.

8. *Absorption der emittierten Linien nur eine Eigenschaft des leuchtenden (ionisierten) Dampfes.* Küch und Retschinsky



haben an der Quecksilberlampe starke Absorption für diejenigen Wellenlängen konstatiert, die der leuchtende Dampf aussendet. Durch einen Kontrollversuch habe ich festgestellt<sup>1)</sup>, daß dies Absorptionsvermögen nur eine Eigenschaft des leuchtenden, d. h. also des ionisierten Dampfes ist. Mittels einer Differentialmethode wurde nachgewiesen, daß der Dampf dies Absorptionsvermögen schon  $\frac{1}{10}$  Sek. nach Unterbrechung des Stromes und Verlöschen der Lampe verloren hatte. Wenn man nun annahm, daß Temperatur und Dichte des Dampfes sich in diesem Zeitraum nicht wesentlich geändert hatten, wohl aber die Ionisierung verschwunden war (letzteres wird durch die Unmöglichkeit, den Bogen mit Wechselstrom zu betreiben, erhärtet), so konnte man in der Tat schließen, daß sowohl die Fähigkeit zu leuchten, als auch die Fähigkeit die ausgesandten Wellenlängen zu absorbieren, nur dem Ionisationszustande eigentümlich ist.

Daß Temperatur und Dichte des Dampfes sich nach  $\frac{1}{10}$  Sek. nicht wesentlich geändert hätten, beruhte auf bloßer Schätzung. Inzwischen habe ich den Beweis erbringen können, daß diese Schätzung richtig ist. Quecksilberdampf hat nach Hartley<sup>2)</sup> und Wood<sup>3)</sup> eine sehr starke Absorptionsbande bei ca.  $253\ \mu\mu$ . Diese Absorptionsbande ist also auch im nicht leuchtenden Zustande vorhanden, sie ist, wie man sich vorstellen möge, eine Eigenschaft des Quecksilbermoleküles in demjenigen Zustande, in dem es sich im nicht leuchtenden Dampfe befindet. Es besteht wohl kaum ein Zweifel, daß zwischen der sehr starken, leicht umkehrbaren und zu keiner Serie gehörigen Emissionslinie der Quecksilberlampe bei  $2536,7\ \mu\mu$  und dieser Absorptionsbande ein Zusammenhang besteht.

Für uns bietet die Absorptionsbande eine Möglichkeit, die oben erwähnte Schätzung über das Abklingen von Dichte und Temperatur des Dampfes zu kontrollieren. In der Tat zeigte sich, daß diese Absorption noch mehrere Sekunden nach Verlöschen der Lampe in nahezu gleicher Stärke vorhanden

1) A. Pflüger, *Ann. d. Phys.* **24**. p. 524. 1907.

2) W. N. Hartley, *Chem. News*. **92**. p. 102. 1905.

3) R. W. Wood, *Astrophys. Journ.* **26**. p. 41. 1907.

und allmählich sich verringernd noch nach Ablauf von 4 Min. nachweisbar war. Entsprechend diesem Befunde gab der oben erwähnte Kontrollversuch, mit dieser Wellenlänge ausgeführt, ein starkes Zurückgehen und langsames Wiederansteigen der Galvanometernadel. Damit ist evident erwiesen, daß das Absorptionsvermögen für die emittierten Wellen an den Ionisationszustand des Dampfes geknüpft ist.

9. *Quantitative Absorptionsmessungen am Triplet  $3_1$ ,  $3_{II}$ ,  $3_{III}$  der zweiten Nebenserie.* Wir stellen die Frage, in welchem Maße die Absorption für bestimmte Wellenlängen sich ändert, wenn ihre Intensität durch größere Wattbelastung der Lampe erhöht wird.

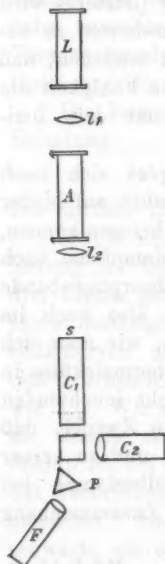


Fig. 2.

Ich habe zunächst geglaubt photometrische Messungen anstellen zu können. Die Versuchsanordnung war derjenigen ähnlich, die ich zur Bestimmung des Absorptionsvermögens lumineszierender Gase angewandt habe<sup>1)</sup> und sie würde, wenn sie zum Ziele geführt hätte, eine sehr exakte Bestimmung erlauben.  $L$  und  $A$  sind die beiden Längslampen, wo  $L$  wie damals als Lichtquelle,  $A$  als „Absorptionsrohr“ dient. Beide sind von genau gleichen Dimensionen und werden mit derselben Spannung, aber die vordere mit verschiedenen Stromstärken (durch geeignete Kühlung) betrieben. Dann ist das Licht von  $L$  von genau derselben Beschaffenheit wie das von  $A$ . Die Linse  $l_1$  sendet das Licht von  $L$  durch  $A$  hindurch;  $l_2$  konzentriert das Licht von  $L$  und  $A$  auf den Spalt  $s$  des Spektralphotometers. Zwei Blenden von wenigen Millimetern Durchmesser an beiden Enden von  $A$  lassen das Licht von  $L$  nur durch den axialen Teil des Lichtbogens in  $A$  dringen. Man mißt nun für eine beliebige Spektrallinie:

1) A. Pflüger, Ann. d. Phys. 24. p. 517. 1907.

1. die Intensität von  $L$ , während  $A$  nicht leuchtet, aber an seinem Platze verbleibt,
2. die Intensität von  $A$ , während  $L$  durch einen Schirm abgeblendet wird,
3. die Intensität beider Röhren zusammen.

Daraus läßt sich das Absorptionsvermögen von  $A$  im leuchtenden Zustande berechnen.

Ich habe sehr viel Mühe darauf verwandt, diese Messung für die Linien  $3_i$  und  $3_{iii}$  auszuführen, ohne genügende Übereinstimmung zwischen verschiedenen Beobachtungsreihen zu erhalten. Der Grund dafür liegt erstens in der Schwierigkeit photometrischer Einstellungen im äußersten Violett für die Linie  $3_{iii}$ , ferner in dem Mangel geeignet heller konstanter Lichtquellen für dieses Gebiet. Es blieb nur übrig, das Licht von  $L$  durch eine Spiegelanordnung zum Vergleichsspalt zu senden, wobei die Justierung sehr schwierig ist und die Schwankungen der Lichtintensität das Resultat in doppelter Weise beeinflussen. Ein Vergleich der Linien  $3_i$  und  $3_{ii}$  scheiterte an Beugungserscheinungen infolge zu geringer Okularspaltbreite, da die Dispersion des benutzten Prismas zu gering war, um  $3_{ii}$  bei größerer Spaltbreite von den sehr nahen Nachbarlinien trennen zu können. Bei Benutzung eines Gitters in hoher Ordnung war wiederum die Lichtstärke zu gering. Ich will daher auf die Einzelheiten dieser Untersuchung, die mit besseren Hilfsmitteln zu wiederholen wäre, nicht eingehen, sondern mich zu den Messungen mit der Thermosäule wenden, die von Erfolg begleitet waren.

Die Anordnung ist die eben beschriebene, mit Spektrometer und Thermosäule statt des Photometers. Leider mußten aber die Blenden von größerem Durchmesser gewählt werden, so daß man nicht nur im axialen Teile des Lichtbogens beobachtete. Denn bei diesen auf eine Messung von verhältnismäßig kleinen Intensitätsdifferenzen hinauslaufenden Beobachtungen ist Gewicht auf große Galvanometerausschläge zu legen, um die Beobachtungsfehler relativ klein zu machen.

Ich setze eine Messungsreihe in Tab. 4 hierher. Bei  $3_i$  wurde die Intensität durch ein Rauchglas reduziert.  $E$  für  $3_i$  und  $3_{iii}$  ist also nicht vergleichbar.

Tabelle 4.

Wachstum des Absorptionsvermögens  $A$  (in Prozenten) und der Intensität der Strahlung  $E$  (in Skalenteilen) bei wachsender Wattbelastung.

$3_I$		$3_{III}$	
280 Watt	588 Watt	280 Watt	588 Watt
$E = 29,3$ Skt.	122,4 Skt.	31 Skt.	111 Skt.
$A = 22,4$ Proz.	50,5 Proz.	27,8 Proz.	61,4 Proz.
Wachstum			
von $E = 1:$	4,18		3,57
„ $A = 1:$	2,25		2,21

Man sieht, daß mit wachsender Belastung der Querlampe die Absorption für beide Linien in gleichem Maße, die Intensität für  $3_I$  (größere Wellenlänge) schneller wächst.

Messungen an  $3_I$  und  $3_{II}$  ließen sich mit dieser Anordnung wegen zu geringer Lichtstärke nicht ausführen. Eine etwas lichtstärkere Anordnung, bei der als Absorptionsrohr die Querlampe diente, gab aus demselben Grunde schlecht übereinstimmende Resultate, auch als statt des Flintglasprismas ein von Hrn. Hans Heele in Berlin mir freundlichst zur Verfügung gestelltes großes Rutherfordprisma mit doppelt so großer Dispersion benutzt wurde. Ich verzichte auf Wiedergabe des Zahlenmaterials und bemerke nur, daß auch bei diesen beiden Linien die Absorption in gleichem Maße zu wachsen *scheint*, während, wie wir schon oben gesehen haben, die Intensität von  $3_I$  oberhalb 400 Watt bedeutend schneller wächst als die von  $3_{II}$ .

Auf das Ultraviolett, wo die Linien der ersten Nebenserie  $4_I$ ,  $4_{II}$  und  $5_I$  geeignete Objekte darbieten, habe ich die Messungen bislang nicht ausdehnen können und werde darüber später berichten. Schlüsse aus diesen Ergebnissen in bezug auf die Funktion  $E/A$  haben wir schon oben gezogen. Prinzipielle Einwände gegen dies Verfahren scheinen mir nicht vorzuliegen, auch wenn man geltend machen will, daß die Struktur des Lichtbogens und darum die Absorption keine homogene ist. Genauere Messungen sind nur möglich mittels einer erheblich empfindlicheren Anordnung als der von mir benutzten, also noch größerer Lichtstärke und noch größerer Empfindlichkeit des Galvanometers.

## 10. Absorptionsmessung an der gelben Doppellinie 5790/5769.

Wenn das Kirchhoffsche Gesetz ohne weiteres auf die Strahlung der Quecksilberlampe anwendbar wäre, so müßte von zwei nahe beieinander liegenden Linien die stärkere stärker absorbiert werden. Küch und Retschinsky haben diese Annahme durch Vergleichung photographischer Aufnahmen des Spektrums der Quer- und Längslampe in vielen Fällen bestätigt gefunden. Die nachstehende Messung zeigt, daß diese Annahme nicht uneingeschränkt gültig ist, und man wird vermuten dürfen, daß, wenn sie gültig ist, ihr Gültigkeitsbereich sich nur auf Linien derselben Serie erstrecken kann. Eine mehrfach wiederholte Messung an der gelben Doppellinie mittels der oben beschriebenen photometrischen Versuchsanordnung ergab nämlich das entgegengesetzte Resultat, daß die *stärkere* der beiden Linien *schwächer* absorbiert wird.

Tabelle 5.

Absorptionsvermögen  $A$  und Intensität  $E$  für die Linien 5790 und 5769 bei 232 Watt Belastung der größeren Längslampe.

	5790	5769
$E =$	22,6 Skt.	19,8 Skt.
$A =$	50,2 Proz.	57 Proz.

Bonn, Physik. Institut der Universität, Mai 1908.

(Eingegangen 6. Juni 1908.)

**7. Über die Spektre des Sauerstoffs  
(Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen);<sup>1)</sup>  
von J. Stark.**

Inhalt: § 1. Einleitung. — § 2. Apparate und Methoden. — § 3. Der Doppler-Effekt bei den Funkenlinien. — § 4. Die Zugehörigkeit von  $\lambda 4368$  und  $\lambda 3947$  zu den Serien. — § 5. Der Doppler-Effekt bei den Serienlinien  $\lambda 4773$ ,  $\lambda 4368$  und  $\lambda 3947$ . — § 6. Der Doppler-Effekt bei den Aluminiumlinien  $\lambda 3944$  und  $\lambda 3962$ . — § 7. Vergleichende Charakteristik der Spektre des Sauerstoffs. — § 8. Übersicht über die bisherigen Beobachtungen des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen.

§ 1. *Einleitung.* — Die Lichtemission der Kanalstrahlen in Sauerstoff wurde bereits von K. Siegl<sup>2)</sup> und von F. Paschen<sup>3)</sup> untersucht. K. Siegl gab an, daß er bei mehreren Serienlinien des Sauerstoffs den Doppler-Effekt an den Kanalstrahlen beobachtete, während er über das Auftreten dieses Effektes bei den Funkenlinien des Sauerstoffs nichts mitteilte. F. Paschen dagegen fand, daß der Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen an den Funkenlinien dieses Gases leicht zu beobachten ist, und behauptete andererseits, daß der Doppler-Effekt bei den Serienlinien nicht auftrete. Er führte dieses negative Resultat als Widerspruch gegen die von mir gezogene Verallgemeinerung an, daß die Serienlinien positive Atomionen zu Trägern haben und darum in den Kanalstrahlen den Doppler-Effekt zeigen müssen. Bei aller Wertschätzung der wichtigen spektralanalytischen Untersuchungen des Hrn. Paschen über die Kanalstrahlen wandte<sup>4)</sup> ich mich gegen die theoretische Verwertung seines negativen Resultates über die Serienlinien und berief mich auf das positive Resultat des Hrn. Siegl; ich vermutete nämlich, daß Hr. Siegl mit größerer Intensität auf der photographischen Platte arbeitete als

1) Aus den Sitzungsber. der Berliner Akad. der Wissensch. 28. p. 554. 1908.

2) K. Siegl, Wiener Ber. 116. p. 129. 1907.

3) F. Paschen, Ann. d. Phys. 23. p. 261. 1907.

4) J. Stark, Ann. d. Phys. 23. p. 798. 1907.

Hr. Paschen, insbesondere da ersterer über einen lichtstarken Prismenspektrographen verfügte. Daraufhin focht Hr. Paschen<sup>1)</sup> die Resultate des Hrn. Siegl an und kam beim Vergleich der beiderseitigen Angaben zu dem Schluß, daß Hr. Siegl möglicherweise fremde Linien mit Serienlinien verwechselt habe. Da auf diese Kritik Hr. Siegl schwieg, scheint er sie wohl als berechtigt anzuerkennen. Und obzwar es mir gelungen ist, wie vorweg bemerkt sei, bei drei Serienlinien des Sauerstoffs den Doppler-Effekt zu beobachten, so muß nunmehr auch ich der Kritik des Hrn. Paschen mich anschließen. Der Doppler-Effekt ist an den Serienlinien selbst unter sehr günstigen Umständen nur in geringer Intensität zu beobachten; ich halte es darum für ausgeschlossen, daß ihn Hr. Siegl bei den ungünstigen Bedingungen erhielt, unter denen er arbeitete. In allen Punkten, in denen eine Differenz zwischen den beiden Autoren besteht, kann ich auf Grund eigener Beobachtungen Hrn. Paschens Angaben bestätigen. Die Farbe der Kanalstrahlen in Sauerstoff ist nicht weiß, wie Hr. Siegl behauptet, sondern sie ist, wie Hr. Paschen angibt, bei höherem Druck fleischrot und erhält mit sinkendem Druck und steigendem Kathodenfall einen Stich ins Blaue. Hr. Siegl scheint mehr Verunreinigungen als Sauerstoff in seiner Röhre gehabt zu haben; in diesem Falle erklärt sich seine Angabe, daß die Aluminiumkathode stark zerstäubte; ich habe nämlich mit nahezu reiner Sauerstofffüllung gearbeitet und selbst nach 30 Stunden intensiven Betriebes der Röhre nur eine geringe Zerstäubung der Elektroden beobachtet. Auch hatte ich mit den Kanalstrahlenröhren von der Form, die ich ihnen bereits früher gab, im Gegensatz zu Hrn. Siegl gar keine Schwierigkeit; keine der von mir benutzten Röhren wurde durch die Entladung zerstört, selbst nicht nach einem Betrieb von 60 Stunden und bei starker Erwärmung durch die Kathoden- und Kanalstrahlen.

Nach der vorstehenden Erledigung der Differenz zwischen Hrn. Paschen und Hrn. Siegl kehre ich zu dem Ausgangspunkt der nachstehenden Untersuchungen zurück. Das Resultat des Hrn. Paschen, daß die Serienlinien des Sauerstoffs keinen

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 23. p. 997. 1907.



Doppler-Effekt in den Kanalstrahlen zeigen, schien die erste Ausnahme von einer Regel zu sein, die sich bereits in mehreren Fällen bestätigt hatte. Eine sorgfältige Nachprüfung dieses Resultates erschien darum wünschenswert. Dazu kam für mich, daß in spektralanalytischer Hinsicht der Sauerstoff vielleicht das interessanteste Element ist. Wie C. Runge und F. Paschen<sup>1)</sup> gefunden haben, besitzt der Sauerstoff zwei Nebenserien von Paren und zwei Nebenserien von Triplets. Dazu haben sie mit Hilfe der Rydbergschen Formel gezeigt, daß gewisse starke Linien wahrscheinlich die ersten Glieder einer Hauptserie von Triplets, andere die ersten Glieder einer Hauptserie von Duplets darstellen. Außer diesem reichen Serienspektrum besitzt Sauerstoff ein linienreiches Spektrum, das im kondensierten Funken in großer Intensität erscheint, während dann das Serienspektrum nur wenig intensiv ist. Außer diesen zwei Linienspektren sind dem Sauerstoff zwei verschiedene Bandenspektren eigen; das eine, das „negative“ Bandenspektrum, wird von der negativen Glimmschicht emittiert und erstreckt sich von Blaugrün bis zu Rot; das andere, das „positive“ Bandenspektrum, wird von der positiven Lichtsäule emittiert und liegt im äußersten Ultraviolett.

§ 2. *Apparate und Methoden.* — Das negative Resultat des Hrn. Paschen an den Serienlinien des Sauerstoffs ließ mich von vornherein erwarten, daß der Doppler-Effekt bei diesen Linien, wenn er überhaupt vorhanden ist, nur eine geringe Intensität besitzt. Ein positiver Erfolg war nur von einer großen Intensität der Spektrallinien auf der photographischen Platte zu erhoffen, also von großer Reinheit der Gasfüllung, großer Stromstärke, langer Exposition und vor allem von großer Lichtstärke des verwendeten Spektrographen.

Es stand mir ein Spektrograph zur Verfügung, der speziell für die Untersuchungen an Kanalstrahlen nach meinen Angaben und Vorschlägen von Hrn. Löwe von der Firma Zeiss in hervorragend guter Ausführung gebaut wurde. Auf einer großen massiven gußeisernen Platte sind bei diesem Apparat dicke eiserne Träger für das Kollimatorrohr, den Prismenstisch und die Kamera fest montiert; diese stabile Aufstellung der

1) C. Runge u. F. Paschen, Wied. Ann. 61. p. 641. 1897.

Teile des Spektrographen macht ihn unempfindlich gegen schwache Erschütterungen und ermöglicht lange Expositionen ohne Beeinträchtigung der Schärfe der Abbildung. Sein Kollimator- und Kameraobjektiv besitzen das Öffnungsverhältnis 1:6,5, einen Durchmesser von 50 mm, eine Brennweite von 305 mm; das Kollimatorobjektiv ist dreiteilig, das Kameraobjektiv ein Apochromatplanar. Der symmetrische Mikrometer-spalt hat eine Höhe von 14 mm. Das Prisma ist ein Compoundprisma aus Flintglas ( $n_F = 1,68$ ) und Kronglas ( $n_F = 1,47$ ); die Winkel sind für senkrechten Eintritt und nahezu senkrechten Austritt der Lichtstrahlen bemessen; seine Höhe beträgt 50 mm. Ich verwendete den Spektrographen in zwei verschiedenen Einstellungen; die eine liefert das Gebiet von  $\lambda 4050$  bis  $\lambda 6700$  scharf, die andere das Gebiet von  $\lambda 3800$  bis  $\lambda 4070$ . Bei der gewählten Einstellung beträgt die Dispersion 13 Å. bei  $\lambda 6600$ , 4,4 Å. bei  $\lambda 5000$ , 2,6 Å. bei  $\lambda 4400$ , 1,12 Å. bei  $\lambda 3900$  auf 0,1 mm der photographischen Platte. Die geringe Dispersion oberhalb  $\lambda 4700$  macht den Spektrographen zur Untersuchung von Doppler-Effekten, die kleiner sind als 2 Å., oberhalb dieser Wellenlänge ungeeignet. Dagegen liegt in seiner mäßigen Dispersion unterhalb  $\lambda 4700$  ein Vorteil für die Untersuchung des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen. Dieser stellt nämlich ein Stück kontinuierliches Spektrum dar; unter sonst gleichen Umständen ist darum seine Intensität auf der photographischen Platte umgekehrt proportional der Dispersion.

Die Spaltweite betrug bei allen Aufnahmen 0,02 mm; bei einer wurde, ohne daß indes ein Vorteil erzielt worden wäre, die Spaltweite auf 0,01 mm erniedrigt. Um zu verhüten, daß infolge einer Variation der Temperatur die abgebildeten Linien unscharf wurden, hielt ich während der ganzen Expositionsdauer (4—8 Stunden) die am Spektrographen abgelesene Temperatur bis auf  $0,5^\circ$  konstant, indem ich warme oder kalte Luft in den Arbeitsraum treten ließ. Zur Entwicklung der photographischen Platten benutzte ich Glyzin von normaler Konzentration; sie dauerte eine halbe Stunde bei völliger Dunkelheit.

Zu den Aufnahmen des ultravioletten Sauerstoffspektrums wurde ein kleiner Fuessscher Quarzspektrograph mit einem Cornuprisma verwendet. Er besitzt einfache Quarzobjekte von

150 mm Brennweite für Na-Licht; seine Metallkassette ist gewölbt und muß stark gegen die Achse des Kameraobjektivs geneigt werden.

Als Stromquelle diente ein großes Induktorium; dieses wurde mit Wechselstrom von 80—100 Perioden in der Sekunde betrieben. Die Stromstärke in der Kanalstrahlenröhre wurde so groß gewählt, daß da, wo die Kathoden- und Kanalstrahlen auffielen, das Glas infolge der starken Erwärmung bereits etwas zu erweichen begann.

Die 47 mm weiten Röhren hatten die bereits früher von mir benutzte Form. Die Stirnflächen der beiden Elektroden aus Aluminium waren bis auf 6 mm Abstand vom Rand mit zahlreichen 0,75 mm weiten Löchern versehen. Die Länge des Raumes hinter den Kathoden, in dem die Kanalstrahlen verliefen, variierte zwischen 5 und 9 cm. Zu den Beobachtungen über die Lichtemission des Sauerstoffs im Ultraviolett dienten Röhren von der Form der gewöhnlichen Geisslerschen Röhren; die eine war aus gewöhnlichem Glas, mit ihr wurde das Spektrum bis  $\lambda 3020$  erhalten, ihr kapillarer Teil hatte eine Weite von 2 mm, ihre Elektroden waren dicke eingeschmolzene Platindrähte; die andere Röhre war aus Quarzglas von Heraeus, ihr kapillarer Teil hatte ebenfalls eine Weite von 2 mm, die Elektroden waren 2 mm dicke in großem Abstand von den Elektrodengefäßen eingekittete Aluminiumdrähte.

Zur Füllung der Kanalstrahlenröhren diente käuflicher Sauerstoff aus einer Bombe. Seine Reinheit war zufällig eine große; er enthielt nur wenig Stickstoff, so daß von diesem selbst die stärksten Banden nur in geringer Intensität erschienen. Die Anwesenheit dieser Spur Stickstoff störte nicht, da keine Linie oder Bande des Stickstoffs in die unmittelbare Nähe einer untersuchten Sauerstofflinie fiel. Bei der Untersuchung der Sauerstofflinie  $\lambda 3947$  war mir das Auftreten der negativen Stickstoffbande bei  $\lambda 3914$  deswegen erwünscht, weil mir die Schärfe ihrer Linien eine Garantie dafür bot, daß nicht infolge von Erschütterungen oder einer Variation der Temperatur die Linie 3947 unscharf wurde. Zur Füllung der Geissleröhren, welche zur Untersuchung des ultravioletten Spektrums dienten, wurde Sauerstoff verwendet, der aus Kaliumchlorat (Zusatz Braunstein) durch Erhitzen hergestellt war.

Zur Evakuierung der Röhren diente eine Gaedepumpe mit Motorantrieb; ihr Vorvakuum wurde mit einer kleinen Ölluftpumpe hergestellt. Die Pumpe wurde mit den Röhren bei niedrigem Druck nicht in Kommunikation gelassen, und im allgemeinen floß ein schwacher Gasstrom in die Pumpe. Aus diesen Gründen konnte kein Quecksilberdampf in die Röhren gelangen.

Die Röhren wurden vor dem Beginn der Expositionen sorgfältig gereinigt, indem sie längere Zeit bei intensiver Erwärmung durch den Strom mit Sauerstoff gespült wurden. Durch okulare spektralanalytische Beobachtung wurde der Fortschritt der Reinigung kontrolliert. Diese wurde so lange fortgesetzt, bis im Spektrum der Kanalstrahlen die rote und blaugrüne Wasserstofflinie vollständig verschwanden, bis das Kanalstrahlenbündel seine fleischrote bis bläulich rosarote Färbung, die negative Glimmschicht ihr schwaches, eigentümlich grüngelbes Licht bei niedrigem Druck dauernd beibehielten. Erst dann begannen die langfristigen Expositionen. Wie bereits Paschen mitteilte, tritt in Sauerstoff die Erscheinung der Selbstevakuierung, das Verschwinden des Gases bei Stromdurchgang, ganz besonders stark auf. Aus diesem Grunde mußte ich alle 3—5 Min. frischen Sauerstoff einlassen, um zu verhüten, daß die Länge des Kathodendunkelraumes die von mir zugelassene Länge überschritt; auf der Glaswand in der Nähe der Kathode hatte ich nämlich mit Tinte Marken angebracht, von denen die eine zur Festlegung einer oberen, die andere zur Festlegung einer unteren Grenze für die Länge des Kathodendunkelraumes diente; bis die untere Grenze erreicht war, wurde frisches Gas eingelassen; bis die obere erreicht war, durfte die Selbstevakuierung wirksam sein. Außer den vorstehenden Operationen wurde während der langfristigen Expositionen alle halben Stunden frischer Sauerstoff bis zu etwa 1 mm Druck eingelassen und dann bei unterbrochenem Strom bis zu niedrigem Druck abgepumpt, so daß die Verunreinigungen, die sich während des halbstündigen Betriebes angesammelt haben mochten, fortgespült wurden.

Durch das eben beschriebene Verfahren wurde erreicht, daß auf den Spektrogrammen, welche ich an den Kanalstrahlenröhren aufnahm, keine Wasserstoff-, Quecksilber- oder Kohlen-

stofflinie erschien; neben den Sauerstofflinien sind in geringer Intensität lediglich die stärksten Stickstofflinien und die Kanten der stärksten Stickstoffbanden sichtbar, ferner die Aluminiumlinien  $\lambda 3962$  und  $\lambda 3944$ .

Außer vier vorbereitenden Aufnahmen zur Orientierung gewann ich folgende brauchbare Aufnahmen von dem Spektrum der Kanalstrahlen für den Fall, daß diese im Visionsradius auf den Kollimator zuliefen.

1. Spektrogramm, Dunkelraum 0,6—1,6 cm, 6 Stunden Exposition.

2.	"	"	1,6—4	"	6	"	"
3.	"	"	4,5—6,3	"	4	"	"
4.	"	"	3,7—4,7	"	7	"	"
5.	"	"	4,6—6,5	"	7	"	"
6.	"	"	3,5—4,5	"	7	"	"
7.	"	"	4—4,5	"	7	"	"

Bei Spektrogramm 1 und 2 war die Achse des Kollimators ein wenig gegen die Achse des Kanalstrahlenbündels geneigt, so daß ihre Verlängerung gerade den nicht durchlöcherten Rand der Kathode traf und darum kein Licht aus der negativen Glimmschicht in den Spalt gelangen konnte. Bei den übrigen Spektrogrammen waren die beiden Achsen nach Möglichkeit zur Koinzidenz gebracht. Das Ende der Röhre, auf das die Kanalstrahlen fielen, befand sich unmittelbar vor dem Spalt; ein Kondensor wurde also nicht angewandt. Außer den obigen Spektrogrammen wurden noch folgende Spektrogramme von Sauerstoff gewonnen.

9. Spektrogramm von der negativen Glimmschicht,  
Dunkelraum 0,5—0,8 cm.

10. Spektrogramm von der negativen Glimmschicht,  
Dunkelraum 0,5—0,8 cm.

11. Spektrogramm von der negativen Glimmschicht,  
Dunkelraum 0,7—1,3 cm.

12.—14. Spektrogramm von der positiven Säule, 30 mm Druck,  
Funke mit Kondensator.

15.—16. Spektrogramm von der positiven Säule, 5 mm Druck,  
Funke mit Kondensator.

17.—19. Spektrogramm von der positiven Säule, 5 mm Druck,  
starker Strom ohne Funke.

Die Spektrogramme 1 und 9 wurden auf sensibilisierten Platten (Planchromatic) von Wratten & Wrainright, alle übrigen auf extra rapiden Agfaplaten gewonnen. Die Expo-

sition bei den Spektrogrammen 9, 10 und 11 betrug 4 bis 5 Stunden, bei den Spektrogrammen 12—19 nur 0,5 bis 5 Min.

Zu den Aufnahmen mit dem kleinen Quarzspektrographen wurden Agfa-planfilms verwendet und mit Edinol entwickelt. Nachdem die Exposition mit der positiven Säule in Sauerstoff gemacht war, wurde die Mitte des Spaltes abgedeckt, darauf seinem offenen unteren und oberen Teile 0,5 Min. lang das Licht einer Quecksilberlampe aus Quarzglas zugesandt; auf diese Weise wurden in das obere und untere Drittel des Sauerstoffspektrums die Quecksilberlinien als Bezugslinien geworfen. Ich hatte bei diesen Aufnahmen viel mit Schwierigkeiten zu kämpfen; dazu kam die Beeinträchtigung der Schärfe der Linien infolge der Wölbung der Films; ich gewann aus diesem Grunde nur vier einigermaßen befriedigende Spektrogramme von dem ultravioletten Sauerstoffspektrum. Allerdings haben diese Aufnahmen mit der Untersuchung des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen direkt nichts zu tun.

Nach Beendigung der Exposition an den einzelnen Kanalstrahlenröhren, die alle den gleichen Durchmesser besaßen, wurde zu den einzelnen Röhren ein Funkenmikrometer parallel geschaltet; dessen Zinkkugeln und die Luft zwischen ihnen wurden mit Hilfe eines Poloniumpräparates zur Beseitigung des Entladeverzuges bestrahlt; die Zinkpole wurden gleichzeitig langsam einander so weit genähert, bis bei der betreffenden Dunkelraumlänge der Funke zwischen ihnen überzuspringen begann. Auf diese Weise wurden für eine Reihe von Dunkelraumlängen (Tab. I) die zugehörigen Schlagweiten ermittelt,

Tabelle I.

Dunkelraum cm	Schlagweite mm	Kathodenfall Volt
1	0,45	2643
2	0,8	4020
3	1,4	6921
4	2,2	8919
5	3,0	11677

und mit Hilfe von Beobachtungen Paschens<sup>1)</sup> über die Funken-  
spannung bei kleiner Schlagweite wurden dann die zugehörigen  
Werte des Kathodenfalles durch Interpolation berechnet.

1) F. Paschen, Wied. Ann. 37. p. 79. 1889.

§ 3. *Der Doppler-Effekt bei den Funkenlinien.* — Wie schon erwähnt wurde, hat bereits Paschen den Doppler-Effekt bei den sogenannten Funkenlinien des Sauerstoffs an den Kanalstrahlen beobachtet. Ich habe ihn ebenfalls an diesen Linien auf allen Spektrogrammen von den Kanalstrahlen beim Verlauf im Visionsradius erhalten. Die folgende Tabelle vereinigt diejenigen Funkenlinien, welche den Doppler-Effekt auf meinen Spektrogrammen zeigen.

Tabelle II.

Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität
3955	2	4348	2
3973	4	4350	2
3983	3	4352	2
4070	6	4415	6
4072	6	4417	6
4076	6	4592	5
4120	3	4597	5
4186	4	4639	4
4191	5	4642	7
4818	2	4650	8
4820	3	4651	6
4846	2	4662	6

Diese Tabelle enthält sämtliche Linien, an denen Paschen den Doppler-Effekt beobachtete, und außerdem noch die Linien  $\lambda 3955$  und  $\lambda 3983$ . Über die Linie  $\lambda 3955$  äußert Paschen folgende Vermutung: „Die starke Linie 3954,8 des Runge-Paschenschen Verzeichnisses der Linien des Sauerstoffspektrums, welche aber keiner der vermuteten oder gefundenen Serien angehört, ist im Kanalstrahlenlichte sehr schwach und gehört daher wohl nicht zum Serienspektrum.“ Diese Vermutung Paschens wird durch meine Beobachtungen als richtig erwiesen. Die Linie 3955 zeigt nämlich auf meinen Spektrogrammen den Doppler-Effekt in derselben Intensität, Art und Größe wie die Funkenlinien des Sauerstoffs; sie gehört darum zweifellos zu diesen Linien, nicht zu den Serien.

Die Doppler-Effekte der Linien der Tab. II zeigen alle die gleiche maximale Größe und das gleiche Aussehen, soweit die variable Dispersion im prismatischen Spektrum einen Vergleich zuläßt; außerdem ist bei allen Linien das Verhältnis der bewegten zur ruhenden Intensität angenähert das gleiche;



für 8920 Volt Kathodenfall ist es ungefähr 1,5 bis 2. An denjenigen Linien der Tab. III, welche die genauesten Messungen zuließen, habe ich den maximalen Doppler-Effekt ( $\Delta\lambda_m$ ) gemessen und daraus die entsprechende maximale Geschwindigkeit  $v_m = 3 \cdot 10^{10} (\Delta\lambda_m/\lambda)$  berechnet. Der mittlere Wert des Kathodenfalles  $V$ , welcher diese maximale Geschwindigkeit der Kanalstrahlen (im Mittel  $v_m = 3,2 \cdot 10^7 \text{ cm. sec}^{-1}$ ) erzeugte, betrug 8920 Volt.

Tabelle III.

Wellenlänge	$\Delta\lambda_m$	Geschwindigkeit $v_m$
3973,7	2,81	$2,12 \cdot 10^7 \text{ cm. sec}^{-1}$
4070,7	3,10	2,29
4119,8	3,38	2,46
4186,5	3,52	2,52

Macht man die Annahme, daß die Träger dieser Linien den Kathodenfall ganz und ohne Zusammenstoß durchliefen und auch hinter der Kathode keine kinetische Energie auf irgendeine Weise einbüßten, so berechnet sich ihr Verhältnis von elektrischer Ladung zur Masse gemäß der Gleichung

$$\frac{e}{\mu} = \frac{v_m^2}{2 \cdot V} = \frac{\Delta\lambda_m^2 \cdot 3^2 \cdot 10^{20}}{2 \cdot V \cdot \lambda^2}$$

zu 574 magnetischen Einheiten. Für ein einwertiges Sauerstoffatomion, d. h. ein Sauerstoffatom, welches ein negatives Elektron verloren hat, besitzt  $e/\mu$  den Wert 600. Man könnte nun geneigt sein, wie es Paschen (seine Werte für  $e/\mu$  liegen zwischen 546 und 180) getan hat, zu folgern, daß der Träger der Funkenlinien des Sauerstoffs ein einwertiges positives Sauerstoffion sei. Indes halte ich diese Folgerung nicht für richtig. Jene Annahme über die Erhaltung der kinetischen Energie der Kanalstrahlen entspricht nämlich nicht den Tatsachen; indem die Kanalstrahlen das Gas durchlaufen und Licht ausstrahlen, verlieren sie notwendig kinetische Energie. Ich habe bereits für den Fall<sup>1)</sup> des Wasserstoffs gezeigt, daß die wirkliche maximale kinetische Energie der Kanalstrahlen immer um 30—60 Proz. kleiner ist, als dem wirkenden Kathodenfall entspricht. Würden wir demnach annehmen, daß im vorliegenden Falle die wirkliche maximale kinetische Energie

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 21. p. 415. 1906.

der Kanalstrahlen nur einem Drittel des Kathodenfalles entspricht, so erhielten wir für den Träger der Funkenlinien des Sauerstoffs den Wert  $\epsilon/\mu = 1722$ , und daraus würde folgen, daß er ein zweiwertiges oder dreiwertiges positives Sauerstoffion ist. Aber auch diese Annahme wird vielleicht noch nicht den wirklichen Verhältnissen gerecht. Es ist möglich, daß die wirkliche maximale kinetische Energie der Träger der Funkenlinien noch beträchtlich kleiner ist als ein Drittel des Kathodenfalles. Denn das Sauerstoffatom besitzt einerseits eine 16mal größere Masse als das Wasserstoffatom; die Kanalstrahlen in Sauerstoff werden darum häufiger als in Wasserstoff mit neutralen Gasmolekülen zusammenstoßen; andererseits besitzt Sauerstoff eine viel größere Anzahl von Linien, welche eine beträchtliche bewegte Intensität haben; nach den Darlegungen, die ich an anderer Stelle<sup>1)</sup> gemacht habe, ist zu erwarten, daß die Kanalstrahlen, welche die Funkenlinien des Sauerstoffs emittieren, stärker durch die Ausstrahlung verzögert werden als die Wasserstoffkanalstrahlen. Über die Träger der Funkenlinien des Sauerstoffs läßt sich darum vorderhand nur das eine mit Sicherheit behaupten, daß sie positive Atomionen sind, die mehr als einwertig sind, also Sauerstoffatome, die mehr als ein negatives Elektron verloren haben.

Vergleicht man die Funkenspektrogramme der positiven Säule (Spektrogramme 12—16) mit den Spektrogrammen der Kanalstrahlen, so findet man folgendes: Alle oben angeführten Funkenlinien, welche den Doppler-Effekt intensiv zeigen, sind im Funkenspektrum intensiv und scharf. Außer ihnen kommen im Funkenspektrum noch zahlreiche andere Linien vor, die verbreitert und diffus sind. Diese diffusen Funkenlinien sind im Kanalstrahlenlichte wenig intensiv; über ihren Doppler-Effekt gestatten meine Spektrogramme keine sichere Aussage; wenn sie dem Sauerstoff angehören, wie es wahrscheinlich ist, gehören sie jedenfalls zu einer anderen Gruppe von Linien als die scharfen Funkenlinien.

§ 4. *Die Zugehörigkeit von  $\lambda 4368$  und  $\lambda 3947$  zu den Serien.*  
— C. Runge und F. Paschen haben mit Hilfe der bekannten Rydbergischen Formeln aus den Konstanten der zweiten

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 8. p. 913. 1907.

Nebenserie von Triplets des Sauerstoffs die ersten Glieder einer zu erwartenden Hauptserie von Triplets berechnet, sie fanden für die stärksten Komponenten die Schwingungszahlen 12042 und 24379. In der Tat liegen nun bei den etwas größeren Schwingungszahlen 12863 und 25326 intensive Triplets von den Wellenlängen  $\lambda$  7770 und  $\lambda$  3947. Runge und Paschen vermuten darum, daß sie hiermit eine Hauptserie von Triplets aufgefunden haben; dieses Resultat darf als Tatsache an sich und als Bestätigung der von Rydberg aufgestellten Relationen ein hervorragendes Interesse beanspruchen. Für die zwei folgenden Glieder dieser Triplethauptserie berechneten Runge und Paschen die Wellenlängen 3334 und 3117. Sie bemerken dazu l. c. p. 666: „Diese Linien haben wir nicht gefunden. Es kann aber sein, daß der Abfall der Intensität, der in allen Hauptserien stärker ist als in den Nebenserien, hier so groß wird, daß die fraglichen Linien für unsere Expositionen noch nicht merklich sind. Freilich hat 3947 noch so große Energie, daß wir weitere Linien auch bei den angewendeten Expositionen erwartet hätten.“ Nun haben Runge und Paschen ihre Sauerstoffspektrogramme an einer Geissleröhre mit Längsdurchsicht aufgenommen, das Licht der emittierenden Kapillare mußte eine ziemlich lange Strecke im verdünnten durch die Entladungen ozonisierten Sauerstoff zurücklegen, bis es durch das Quarzfenster austrat. Das in der Geissleröhre vorhandene Ozon konnte darum die ultravioletten Emissionslinien der Kapillare zum Teil absorbieren; denn nach E. Ladenburg und E. Lehmann<sup>1)</sup> reicht bei großer Konzentration die vollkommene Absorption des Ultraviolett durch Ozon bis  $\lambda$  3388. Aus diesem Grunde erschien es wünschenswert, einmal die ultraviolette Emission des Sauerstoffs für den Fall zu untersuchen, daß das emittierte Licht nur eine ganz kurze Strecke im ozonisierten Sauerstoff zurückzulegen hat. Dies war ein Grund, weshalb ich mit dem kleinen Quarzspektrographen die bereits erwähnten Aufnahmen an der positiven Lichtsäule in Sauerstoff machte. Die Kapillare der Geissleröhre stand hierbei parallel dem Spalt und dicht vor ihm. Der Druck in den Röhren variierte zwischen 5 und

1) E. Ladenburg u. E. Lehmann, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. 7. p. 130. 1907.

50 mm, parallel zum Induktorium war eine Kapazität, vor die Röhre eine Funkenstrecke geschaltet; Druck und Stärke der Entladung waren so gewählt, daß bei okularer Beobachtung die Tripletserien intensiv erschienen. Auf den erhaltenen besten Spektrogrammen sind neben den Sauerstofflinien die Serienlinien des Wasserstoffs, die sogenannten ultravioletten Wasserdampfbanden, die Kohlenstofflinie 2479 und in geringer Intensität die Siliziumlinien  $\lambda$  2514,  $\lambda$  2516 und  $\lambda$  2519 sichtbar. In der nachstehenden Tab. IV sind alle Linien, außer den genannten, eingetragen, welche auf den Spektrogrammen unterhalb  $\lambda$  3750 sichtbar sind.

Tabelle IV.

Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität
3112	1	3408	5
3270	1	3473	8
3287	3	3713	3
3810	2	3727	3
3365	1	3750	5
3390	1		

Wie man sieht, liegen in der Nähe der von Runge und Paschen berechneten Wellenlängen  $\lambda$  3334 und  $\lambda$  3117 etwas unterhalb derselben zwei Linien, nämlich  $\lambda$  3310 und  $\lambda$  3112; dazu sei bemerkt, daß die Spektrogramme außerdem in großer Intensität die Linie 3947 zeigen. Damit ist die Wahrscheinlichkeit gewachsen, daß die Linien  $\lambda$  7770 und  $\lambda$  3947 in der Tat den Anfang einer Triplethauptserie darstellen, deren folgende Glieder bei  $\lambda$  3310 und  $\lambda$  3112 liegen. Die Entscheidung hierüber kann freilich erst durch eine verbesserte Untersuchung mit größerer Dispersion gebracht werden, welche zeigt, daß die Linien  $\lambda$  3310 und  $\lambda$  3112 in Wahrheit Triplets sind.

Da es mir gelang, gerade an den von Runge und Paschen für Hauptserienlinien erklärten Linien  $\lambda$  4368 und  $\lambda$  3947 den Doppler-Effekt in den Kanalstrahlen nachzuweisen, so ist die Feststellung wichtig, daß diese Linien mit den Nebenserien verkoppelt sind. Diese Feststellung möchte ich weniger in der Auffindung weiterer Glieder der Hauptserien als vielmehr in folgenden Tatsachen sehen. Die Intensität der Linien  $\lambda$  4368 und  $\lambda$  3947 verändert sich proportional

der Intensität der Nebenserien, nicht proportional der Intensität der Funkenlinien (vgl. § 7). Die zwei Linien verbreitern sich ebenso wie die Linien der Nebenserien bei Steigerung des Gasdruckes; sie zeigen nicht einen so intensiven Doppler-Effekt wie die Funkenlinien, sondern einen so wenig intensiven wie das Triplet  $\lambda$  4773 der ersten Nebenserie.

§ 5. *Der Doppler-Effekt bei den Serienlinien  $\lambda$  4773,  $\lambda$  4368 und  $\lambda$  3947.* — Die intensivsten Triplets und Duplets der Nebenserien des Sauerstoffs liegen im Roten, Gelben und Grünen. Nun ist aber in diesem Gebiet die Dispersion des mir zur Verfügung stehenden Spektrographen für die Untersuchung eines Doppler-Effektes von 3 Å. unzureichend. Es blieben mir darum lediglich das noch ziemlich intensive Triplet der ersten Nebenserie bei  $\lambda$  4773, die von Runge und Paschen als ein Glied einer Duplethauptserie angesprochene Linie  $\lambda$  4368 und die Triplethauptserienlinie  $\lambda$  3947 zur Untersuchung auf den Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen übrig. Diese 3 Linien, besonders 4368 und 3947, besitzen einerseits eine große Intensität und liegen andererseits in Gebieten ausreichender Dispersion des mir zur Verfügung stehenden Spektrographen. Die Komponenten dieser zusammengesetzten Linien erscheinen auf meinen Spektrogrammen nicht getrennt; aus diesem Grunde seien sie hier kurz als Linien bezeichnet.

Die Linie  $\lambda$  4773 erscheint auf 2 Spektrogrammen von der negativen Glimmschicht und auf dem 1. Spektrogramm von den Kanalstrahlen bei kleinem Kathodenfall auf ihren beiden Seiten scharf und in ihrer ganzen Breite gleichmäßig dunkel. Auf den Spektrogrammen von den Kanalstrahlen bei großem Kathodenfall (Verlauf im Visionsradius) erscheint sie dagegen verbreitert und unscharf, und zwar ist ihr brechbarer Rand unschärfer als ihr roter; ferner ist ihre brechbarere Hälfte intensiver als ihre andere. Nach einem sorgfältigen Vergleich aller in Betracht kommenden Spektrogramme unterliegt es für mich keinem Zweifel, daß diese Differenz im Aussehen der Linie, Unschärfe des brechbareren Randes und größere Intensität in der brechbareren Hälfte aus dem Auftreten eines Doppler-Effektes auf der brechbareren Seite der Linie sich erklärt. Die Größe des Effektes ist infolge der unzureichenden Dispersion in diesem Gebiete leider nicht meßbar.

Auf der brechbareren Seite der Linie 4368 liegt in 0,15 mm Abstand von ihr eine wenig intensive Linie, wie es scheint, eine zusammengesetzte Linie. Auf den Spektrogrammen von der negativen Glimmschicht sowie auf dem 1. Spektrogramm von den Kanalstrahlen bei kleinem Kathodenfall ist der Zwischenraum zwischen dieser Linie und  $\lambda$  4368 hell; auf den Spektrogrammen von den Kanalstrahlen bei großem Kathodenfall ist er dagegen ziemlich stark geschwärzt, so daß die beiden Linien zusammengewachsen sind, und zwar ist auf diesen Spektrogrammen der nach Rot liegende Rand von  $\lambda$  4368 vollkommen scharf, der brechbarere Rand dagegen verschwimmt auf den intensiveren Spektrogrammen in die sich anschließende Schwärzung bis zu jener Bandenlinie. Ein Vergleich der in Betracht kommenden Spektrogramme macht es sicher, daß diese Schwärzung auf der brechbareren Seite der Linie 4368 ein Doppler-Effekt ist. Da er mit der störenden erwähnten Linie verwachsen ist, so ist eine Messung seiner Größe leider nicht möglich. Wenn ich den Nachweis des Doppler-Effektes bei der Linie 4368 als gesichert betrachte, so habe ich auch auf einen zweiten störenden Umstand Rücksicht genommen. Dicht neben der Linie  $\lambda$  4368,5 bei  $\lambda$  4367,5 liegt nämlich eine schwache Funkenlinie. Deren ruhende Intensität ist indes in den Kanalstrahlen so gering, daß es ausgeschlossen ist, daß der relativ viel intensivere Doppler-Effekt von  $\lambda$  4368 dieser Funkenlinie angehört.

Am deutlichsten tritt der Doppler-Effekt bei der Linie  $\lambda$  3947 hervor. In einem Abstand von 0,24 mm folgt auf sie nach Ultraviolett zu die Aluminiumlinie  $\lambda$  3944 und dicht vor dieser, indes kaum sichtbar, die Funkenlinie  $\lambda$  3945. Auf den Spektrogrammen von der negativen Glimmschicht ist der Zwischenraum zwischen den zwei Linien  $\lambda$  3947 und  $\lambda$  3944 vollkommen klar, ebenso der nach Rot zu auf die Linie  $\lambda$  3947 folgende Raum. Auf den intensiven Spektrogrammen von den Kanalstrahlen (Verlauf im Visionsradius) ist der Zwischenraum durch eine allerdings wenig intensive, aber deutliche Schwärzung zugedeckt. Es ist ausgeschlossen, daß diese Schwärzung durch eine seitliche Strahlung der Aluminiumlinie  $\lambda$  3944 bewirkt ist; der nach Rot zu liegende Raum hinter der noch stärkeren Aluminiumlinie  $\lambda$  3962 ist nämlich vollkommen klar, und eine

besonders intensive Kontrollaufnahme mit dem kondensierten Aluminiumfunken lieferte die beiden Linien  $\lambda$  3944 und  $\lambda$  3962 auf klarem Grunde ohne Überstrahlung. Leider läßt nun auch bei  $\lambda$  3947 die Gegenwart der Linie  $\lambda$  3944 eine genaue Messung des maximalen Doppler-Effektes und somit eine Berechnung der Geschwindigkeit des Trägers der Linie nicht zu. Ich versuchte wohl, ein Spektrogramm ohne die Aluminiumlinien zu erhalten, indem ich die Aluminiumelektroden durch Messingelektroden ersetzte. Obwohl ich diesen Versuch an zwei Röhren machte, erzielte ich doch keinen Erfolg; die Zerstäubung des Messings in Sauerstoff ist nämlich sehr stark; sie hatte schon während der mühsamen Reinigung der Röhren statt und war noch stärker während der Exposition. Nachdem die Zerstäubung beträchtlich vorgeschritten war, sprang der starke Entladungsstrom auf den Belag der Glaswand über und brachte diese zum Springen. Mit der einen Röhre erzielte ich eine Expositionsdauer von 1 Stunde, mit der anderen nur von 0,5 Stunden; nötig aber wäre eine Expositionsdauer von mindestens 4 Stunden gewesen.

Gemäß dem Vorstehenden kann der Nachweis als gesichert gelten, daß auch die Serienlinien des Sauerstoffs in den Kanalstrahlen den Doppler-Effekt zeigen; über dessen maximale Größe wissen wir indes nur so viel, daß sie diejenige des Effektes bei den Funkenlinien nicht überschreitet.

Ein sehr großer Unterschied besteht hinsichtlich der Intensität des Doppler-Effektes zwischen den Funkenlinien und den Serienlinien des Sauerstoffs. Während bei jenen für 8900 Volt Kathodenfall die bewegte Intensität zur ruhenden Intensität wie 1,5 : 1 sich verhält, ist dies Verhältnis bei den Serienlinien ungefähr 1 : 15. Und der kleine Wert der bewegten Intensität (Doppler-Effekt) der Serienlinien des Sauerstoffs ist wohl auch der Grund, warum Hr. Paschen den Doppler-Effekt bei den Serienlinien nicht zu beobachten vermochte. Einen ungefähren Vergleich der Intensitäten der beiderseitigen Spektrogramme ermöglichen folgende Angaben. Hr. Paschen schreibt: „Die starke Linie 3954,8 des Runge-Paschenschen Verzeichnisses . . . ist im Kanalstrahlenlicht sehr schwach.“ Meine Spektrogramme zeigen diese Linie und ihren Doppler-Effekt in beträchtlicher Intensität; es ließen



sich an diesem sogar Messungen ausführen, und ich möchte hierzu noch ausdrücklich bemerken, daß ich keines meiner Spektrogramme mit Uran verstärkt habe. Ferner schreibt Hr. Paschen mit bezug auf die Funkenlinien: „Die Doppler-Effekte dieser Linien waren wie die Linien selbst nur lichtschwach.“ Auf meinen intensiven Spektrogrammen zeigen dagegen die obenerwähnten Linien in ihrer größeren Mehrheit sowie ihre Doppler-Effekte eine tiefe Schwärzung und sind als sehr lichtstark zu bezeichnen.

§ 6. *Der Doppler-Effekt bei den Aluminiumlinien  $\lambda 3944$  und  $\lambda 3962$ .* — Die Aluminiumlinien  $\lambda 3944$  und  $\lambda 3962$  stellen das erste Glied einer zweiten Nebenserie von Duplets dar. Zu den spektralanalytischen Untersuchungen an Kanalstrahlen verwandte ich zumeist Elektroden aus Aluminium; ich erhielt bei allen Gasen, die ich bis jetzt untersuchte, jene Aluminiumlinien von der negativen Glimmschicht und von den Kanalstrahlen; indes zeigten sie in diesen bei allen meinen früheren Untersuchungen keinen Doppler-Effekt, also keine bewegte, sondern nur eine ruhende Intensität. Das Auftreten von ruhender Intensität der Aluminiumlinien in den Kanalstrahlen bietet der Erklärung keine Schwierigkeit; infolge der immer vorhandenen, wenn auch geringen Zerstäubung des Aluminiums gelangen Aluminiumatome sowohl hinter wie vor die Kathode; hier werden sie von Kanalstrahlen oder Kathodenstrahlen getroffen und ionisiert; die so entstehenden Aluminiumionen emittieren dann infolge der Erschütterung bei ihrer Entstehung ruhende Serienlinien. Nimmt man diese Erklärung an, dann bleibt aber unverständlich, warum die Aluminiumlinien in den Kanalstrahlen nicht auch den Doppler-Effekt zeigen sollen. Einige der an der Grenze des Kathodendunkelraumes entstehenden positiven Aluminiumionen müssen doch von der elektrischen Kraft erfaßt und nach der Kathode zu getrieben werden, um dann durch deren Kanäle als Kanalstrahlen hinter ihr auszutreten; in diesen müssen sie dann infolge ihrer großen kinetischen Energie ihre Serienlinien emittieren und somit an ihnen den Doppler-Effekt zeigen. Daß ich in meinen früheren Untersuchungen an den Aluminiumlinien keinen Doppler-Effekt beobachtete, erklärte ich mir daraus, daß die Intensität des Effektes bei ihnen wohl zu gering auf meinen Spektro-

grammen war, als daß der Doppler-Effekt hätte sichtbar werden können. Bei den vorliegenden neuen Untersuchungen mit Hilfe des verwendeten lichtstarken Spektrographen erhielt ich nun in der Tat den Doppler-Effekt bei den zwei Aluminiumlinien  $\lambda 3962$  und  $\lambda 3944$ . Daß der verbreiterte Streifen auf der ultravioletten Seite der Linien nicht durch sekundäre Störungen vorgetäuscht wurde, kontrollierte ich durch den Vergleich der Kanalstrahlenspektrogramme mit den Spektrogrammen von der negativen Glimmschicht und mit einem intensiven Spektrogramm, das ich vom kondensierten Aluminiumfunken aufnahm. Die bewegte Intensität verhält sich zur ruhenden Intensität der beiden Linien ungefähr wie 1:10. Die Messung des maximalen Effektes lieferte bei der Linie  $\lambda 3962$  den Wert  $\Delta\lambda_m = 2,49 \text{ \AA.}$  und somit eine maximale Geschwindigkeit

$$v_m = c \frac{\Delta\lambda_m}{\lambda} = 1,89 \cdot 10^7 \text{ cm. sec}^{-1}.$$

Macht man auch hier wieder die nicht genaue Annahme, daß die maximale kinetische Energie dem ganzen wirksamen Kathodenfall entspricht, so berechnet sich für das Verhältnis von Ladung zur Masse des Linienträgers der Wert  $e/\mu = 200$  in magnetischem Maß. Für ein einwertiges Aluminiumion ist als Wert von  $e/\mu$  die Zahl 352 zu erwarten. Ob der Träger der zweiten Dupletserie des Aluminiums ein ein-, zwei- oder dreiwertiges Atomion ist, möchte ich aus den im § 3 dargelegten Gründen nicht entscheiden.

Der Nachweis für den Fall von Aluminiumelektroden, daß die Serienlinien des Elektrodenmetalles in den Kanalstrahlen den Doppler-Effekt zeigen, besitzt insofern einige Wichtigkeit, als mit ihm auf spektralanalytischem Wege auch der Beweis geführt ist, daß die Atomionen des Elektrodenmetalles an der Bildung von Kanalstrahlen sich beteiligen.

§ 7. *Vergleichende Charakteristik der Spektra des Sauerstoffs.* — Außer dem Serien- und dem Funkenspektrum besitzt Sauerstoff noch zwei Bandenspektren. Das eine, das negative Bandenspektrum, ist zuerst von A. Wüllner<sup>1)</sup> in der negativen Glimmschicht beobachtet und von A. Schuster<sup>2)</sup> genauer beschrieben worden. Ich habe von ihm zwei Spektrogramme

1) A. Wüllner, Wied. Ann. 8. p. 263. 1879; 38. p. 633. 1889.

2) A. Schuster, Phil. Trans. 170. p. 37. 1889.

aufgenommen, eins an der negativen Glimmschicht und eins an den Kanalstrahlen. Das negative Bandenspektrum ist nämlich auch in dem Kanalstrahlenlicht enthalten; bei seiner Aufnahme an den Kanalstrahlen war der Spektrograph so gestellt, daß kein Licht von der negativen Glimmschicht in den Spalt gelangen konnte. Auf meinen Spektrogrammen sind sechs negative Sauerstoffbanden sichtbar. In der Tab. V sind die ungefähren Wellenlängen ihrer Kanten sowie ihre Intensität in relativem Maße angegeben.

Tabelle V.

Nummer	Wellenlänge $\mu\mu$	Intensität
1	640	5
2	600	6
3	592	2
4	563	8
5	530	5
6	500	1

Die Banden Nr. 1, 2, 4, 5, 6 scheinen regelmäßig in einer Gruppe angeordnet zu sein, die Bande Nr. 3 dürfte einer zweiten Gruppe angehören; zu dieser scheinen zwei weitere Banden zu gehören, von denen die eine bei  $\lambda 623 \mu\mu$  beginnt, während der Anfang der anderen in das Ende der Bande 4 fällt. Sämtliche Banden zeigen denselben regelmäßigen Bau; sie laufen in der Richtung Rot-Ultraviolett; ihr Kopf besteht aus fünf scharfen breiten Linien, die wahrscheinlich zusammengesetzt sind, und einer sechsten intensiven Linie; hinter dieser fällt die Intensität der weiteren Bandenlinien rasch ab. Eine genaue Untersuchung der negativen Sauerstoffbanden mit einer größeren Dispersion, als sie mir zur Verfügung stand, dürfte interessante Resultate ergeben.

Die positive Lichtsäule besitzt in Sauerstoff für Entladungen ohne Kondensator und Funken nur eine geringe Intensität. Sie zeigt außer den Serienlinien noch ein sehr wenig intensives kontinuierliches Spektrum. Dieses ist bereits von A. Wüllner und A. Schuster beobachtet worden. Seine Intensität hat ein Maximum im Grün gelb; sie kann durch Erhöhung der Stromstärke nur wenig gesteigert werden, abweichend von dem gewöhnlichen Verhalten der Emissionsspektren der positiven Säule.

Sein grüngelbes Licht ist auch in der negativen Glimmschicht und im Kathodendunkelraum bei niedrigen Drucken, ferner rings um die positive Säule außerhalb der Strombahn bei höheren Drucken wahrnehmbar. Aus diesen Gründen vermute ich, daß dieses kontinuierliche Emissionsspektrum des Sauerstoffs gar nicht zu den eigentlichen mit der Ionisierung verknüpften Emissionsspektren gehört; es mag entweder einer Verunreinigung des Sauerstoffs zuzuschreiben sein, oder noch wahrscheinlicher ist, daß es das Emissionsspektrum des Ozons darstellt; ihm analog besteht nämlich dessen Absorptionsspektrum aus kontinuierlichen breiten, verwaschenen Banden und hat seine größte Intensität im Grüngelb. Da gemäß dem Vorstehenden die Zugehörigkeit des sogenannten kontinuierlichen Emissionsspektrums des Sauerstoffs fraglich erscheint, so sei es von der weiteren Diskussion ausgeschlossen.

Da ich vermutete, daß das Linienspektrum der positiven Lichtsäule bei Sauerstoff ebenso wie bei Stickstoff von der Emission eines „positiven“ Bandenspektrums begleitet sei, so war für mich ein zweiter Grund gegeben, die Lichtemission der positiven Säule im Ultraviolett mit einem Quarzspektrographen zu untersuchen. Es ergab sich indes, daß im Ultraviolett bis  $\lambda$  2400 jedenfalls keine intensiven Sauerstoffbanden liegen. Nun aber hat bereits V. Schumann<sup>1)</sup> im äußersten Ultraviolett an der positiven Säule in Sauerstoff die Emission eines Bandenspektrums beobachtet. Er macht hierüber folgende Angaben: „Das Emissionsspektrum des Sauerstoffs besteht aus drei kontinuierlichen Maxima, von denen das brechbarste das intensivste ist. Es liegt ungefähr bei  $\lambda$  185  $\mu\mu$ . Die Beobachtung dieser Maxima ist mit beträchtlicher Schwierigkeit verbunden, wegen ihrer geringen photographischen Wirksamkeit und wegen des gleichzeitigen Erscheinens der Kohlenoxydbanden. — Noch war es möglich, trotz zahlreicher Versuche, brechbarere Strahlen als diejenigen des Maximums bei ungefähr 185  $\mu\mu$  herauszuholen. Es ist wohl anzunehmen, daß die Sauerstoffschicht zwischen der Öffnung der Kapillare und dem Fenster der Geissleröhre den geringen Erfolg dieses Sachens durch ihren Mangel an Durchlässigkeit mitverur-

1) V. Schumann, Smithsonian Contributions Nr. 1413. p. 16.

sachte.“ Ob diese Absorption im nicht durchströmten Sauerstoff das kontinuierliche Aussehen der von Schumann entdeckten positiven Sauerstoffbanden zur Folge hat, ob sie nach Rot zu abgeschattigt sind, ob im Ultrarot andere zu ihnen gehörige Banden liegen, oder ob ihnen das sichtbare kontinuierliche Emissionsspektrum des Sauerstoffs zuzuordnen ist, sind offene Fragen.

Die Tab. VI, p. 827, enthält Angaben über die relativen Intensitäten der verschiedenen Spektren des Sauerstoffs, soweit meine Spektrogramme einen rohen Vergleich zulassen; ihnen ist die Angabe Schumanns über die positiven Banden beigefügt. In der letzten Kolumne ist der Träger des einzelnen Spektrums bezeichnet, soweit die bisherige leider noch recht lückenhafte Erfahrung eine Vermutung zuläßt; die Bezeichnung „System: Ion + Elektron“ soll entsprechend einer von mir geäußerten Hypothese zum Ausdruck bringen, daß das betreffende Bandenspektrum bei der Wiederanlagerung negativer Elektronen an positive Ionen emittiert werde.

Die Erscheinung, daß die ruhende Intensität der Serienlinien in der negativen Glimmschicht mäßig, in den Kanalstrahlen sehr groß ist, während die bewegte Intensität hier sehr klein ist, dürfte sich in folgender Weise erklären. Dank ihrer großen kinetischen Energie erzeugen die Kathodenstrahlen in der negativen Glimmschicht überwiegend hochwertige Sauerstoffionen, wenige ein- oder zweiwertige Ionen; darum ist die bei der Ionisierung zur Emission kommende ruhende Intensität der Serienlinien in der Glimmschicht klein, diejenige der Funkenlinien groß. Da demnach am Ende des Dunkelraumes überwiegend hochwertige Ionen vorhanden sind, so beteiligen sich schon vor der Kathode nur wenige niederwertige Ionen (Träger der Serienlinien) an der Bildung der Kanalstrahlen; und ein Teil dieser niederwertigen Kanalstrahlen mag hinter der Kathode infolge von Zusammenstößen mit Gasmolekülen weitere negative Elektronen verlieren und somit in hochwertige Kanalstrahlen (Träger von Funkenlinien) übergehen. Unter diesen Umständen muß dann die bewegte Intensität der Serienlinien hinter der Kathode sehr klein, diejenige der Funkenlinien relativ sehr groß sein. Daß andererseits die ruhende Intensität der Serienlinien hinter der Kathode groß ist, erklärt sich daraus, daß hier die langsamen sekundären Kathoden-

Tabelle VI.

Spektrum	Intensität					Vermutlicher Träger
	Positive Säule niedriger Temperatur	Positive Säule hoher Temperatur	Negative Glimmschicht	Kanalstrahlen		
				ruhende Intensität	bewegte Intensität	
Serienlinien (Duplett- und Tripletserien)	mäßig	mäßig	mäßig	sehr groß	sehr klein	Positives Sauerstoffion A Mehrwertiges positives Sauerstoffion B ? System: Ion A + Elektron System: Ion B + Elektron
Scharfe Funkenlinien	sehr gering	groß	sehr groß	groß	groß	
Diffuse Funkenlinien	sehr gering	groß	mäßig	mäßig	sehr klein	
Positive Banden	mäßig	?	?	?	—	
Negative Banden	nicht merkbar	?	sehr groß	groß	—	

Tabelle VII.

Art des Spektrums	Spektrale Lage	Charakteristik	Vermutlicher Träger
Schumannsche Banden	Nähe von $\lambda 185 \mu\mu$	14 nach längeren Wellen zu abgeschattete Linienbanden	Sauerstoffatom?
Terr. Sauerstoffbanden	Rot und Ultrarot	3 nach längeren Wellen zu abgeschattete Banden	zweiatomiges Molekül
Jannsenssche Banden	Rot bis Ultraviolett	zahlreiche unscharfe kontinuierliche Banden	Ozon?
Ozonbanden	Ultrarot bis Ultraviolett	zahlreiche unscharfe kontinuierliche Banden	dreiatomiges Molekül (Ozon)
Banden von Ladenburg und Lehmann	Rot bis Gelb	mehrere kontinuierliche Banden	mehratomiges Molekül

strahlen sowie die Kanalstrahlen viele niederwertige Ionen aus neutralen Atomen durch ihren Stoß erzeugen und infolge dieser Ionisierung die Serienlinien zur Emission bringen.

Um das Bild von dem spektralanalytischen Reichtum des Sauerstoffs vollständig zu machen, sei hier noch in der Tab. VII, p. 827, eine Übersicht über die Absorptionsspektren des Sauerstoffs gegeben, welche charakteristisch sind für seinen molekularen Zustand. Gemäß meinen Darlegungen<sup>1)</sup> über den Ursprung der Bandenspektren sind die elektrischen Zentren dieser Spektren gesättigte bzw. gelockerte negative Valenzelektronen. Das von Schumann<sup>2)</sup> beobachtete ultraviolette Absorptionsspektrum des Sauerstoffs dagegen ist vermutlich charakteristisch für das Sauerstoffatom, indem es wahrscheinlich mit dem ultravioletten Emissionsspektrum der positiven Lichtsäule koinzidiert und der Wiederanlagerung eines von ihm abgetrennten Elektrons seinen Ursprung verdankt; die ultraviolette Absorption des Sauerstoffs ist nämlich, wie Ph. Lenard<sup>3)</sup> fand, von Ionisierung begleitet.

Zu der Tab. VII seien noch folgende Literaturangaben gefügt. K. Ångström<sup>4)</sup> hat im Ultrarot vier Absorptionsspektren des Ozons gefunden, nämlich bei  $\lambda 4,8$ ,  $\lambda 5,8$ ,  $\lambda 6,7$ ,  $\lambda 9,1$  bis  $10,0 \mu$ . Die Bande bei  $\lambda 4,74 \mu$  haben auch E. Warburg und G. Leithäuser<sup>5)</sup> beobachtet. Über neue weder dem zwei- noch dem dreiatomigen Sauerstoff angehörige Banden des Sauerstoffs haben E. Ladenburg und E. Lehmann<sup>6)</sup> Beobachtungen mitgeteilt.

§ 8. *Übersicht über die bisherigen Beobachtungen des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen.* — Die Tab. VIII gibt eine Übersicht über die Beobachtungen, welche bis jetzt von verschiedenen Autoren über den Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen angestellt worden sind. Die Elemente sind in ihr nach ihrer Zugehörigkeit zu den aufeinanderfolgenden Vertikalreihen

1) J. Stark, *Physik. Zeitschr.* 9. p. 85. 1908.

2) V. Schumann, *Smithsonian Contributions* Nr. 1418. p. 15.

3) Ph. Lenard, *Ann. d. Phys.* 1. p. 486. 1900; 3. p. 298. 1900.

4) K. Ångström, *Arkiv f. Mat., Astron. och Fysik* 1. p. 347. 1904.

5) E. Warburg u. G. Leithäuser, *Berliner Ber.* 1908. p. 148.

6) E. Ladenburg u. E. Lehmann, *Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch.* 7. p. 132. 1906.



Element	Spektrallinien	Intensität		Vermutlicher Träger	Beobachter
		ruhende	bewegte		
Wasserstoff	1. Nebenserie von Duplets	klein	groß	einwertiges Atomion	J. Stark <sup>1)</sup> , M. Wien u. R. Strasser <sup>2)</sup> , F. Paschen <sup>3)</sup>
Lithium	Hauptserie v. Duplets	beob.	beob.	"	E. Gehecke u. O. Reichen- heim <sup>4)</sup>
Natrium	Hauptserie v. Duplets	beob.	beob.	"	J. Stark u. K. Siegl <sup>5)</sup>
Kalium	Hauptserie v. Duplets	sehr groß	groß	"	J. Stark u. K. Siegl <sup>5)</sup>
Quecksilber	1. und 2. Nebenserie von Triplets	groß	mäßig	{ ein- oder mehrwertige Atomionen	J. Stark, W. Hermann u. S. Kinoshita <sup>6)</sup>
	Liniengruppe A	groß	groß		
Aluminium	Liniengruppe B	groß	sehr klein	{ ein- oder mehrwertiges Atomion	J. Stark
	2. Nebenserie von Duplets	sehr groß	klein		
Kohlenstoff	Funktenlinien	klein	groß	mehrwertige Atomionen	S. Kinoshita <sup>7)</sup> , J. Stark u. H. Rau <sup>8)</sup>
Stickstoff	Liniengruppe C u. E	mäßig	groß	{ ein- oder mehrwertige Atomionen	W. Hermann <sup>9)</sup>
	Liniengruppe F	sehr groß	mäßig		J. Stark
Sauerstoff	Haupt u. Nebenserien von Duplets u. Triplets	groß	sehr klein	Atomionen	F. Paschen <sup>10)</sup> , J. Stark
	scharfe Funktenlinien	groß	unsaicher	?	J. Stark
Helium	diffuse Funktenlinien	mäßig	klein	mehrwertige Atomionen	H. Rau <sup>11)</sup> , E. Dorn <sup>12)</sup>
	einfache u. Dupletsorien	groß	klein	ein- oder mehrwertige Atomionen	E. Dorn <sup>12)</sup>
Argon	Linien des „blauen“ Spektrums	beob.	beob.	Atomionen	

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 7, p. 255. 1906; Ann. J. Phys. 21, p. 438. 1906. — 2) M. Wien u. B. Strasser, Physik. Zeitschr. 7, p. 744. 1906. — 3) F. Paschen, Ann. d. Phys. 23, p. 251. 1907. — 4) E. Gehecke u. O. Reichenheim, Physik. Zeitschr. 8, p. 724. 1907. — 5) J. Stark u. K. Siegl, Ann. d. Phys. 21, p. 457. 1906. — 6) J. Stark, W. Hermann u. S. Kinoshita, Ann. d. Phys. 21, p. 462. 1906. — 7) S. Kinoshita, Physik. Zeitschr. 7, p. 355. 1906. — 8) J. Stark, Physik. Zeitschr. 8, p. 397. 1907. — 9) W. Hermann, Physik. Zeitschr. 7, p. 567. 1906. — 10) F. Paschen, Ann. d. Phys. 23, p. 262. 1907. — 11) H. Rau, Physik. Zeitschr. 8, p. 360. 1907. — 12) E. Dorn, Physik. Zeitschr. 8, p. 589. 1907.

des periodischen Systems geordnet. Allein die vorletzte Reihe, die Halogenreihe, ist in der Tabelle mit keinem Element vertreten; es ist nämlich noch für kein Element dieser Reihe die Lichtemission ihrer Kanalstrahlen untersucht worden; es ist wohl nicht zu zweifeln, daß auch die Funkenlinien dieser Elemente den Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen zeigen werden.

Fassen wir die Serienlinien, ferner die im Lichtbogen und Funken erscheinenden Linien, die bis jetzt noch nicht in Serien geordnet sind, unter der Bezeichnung „Linien-spektra“ zusammen, so können wir auf Grund der nachstehenden Tabelle folgenden allgemeinen Satz<sup>1)</sup> aussprechen, der bis jetzt allen Prüfungen standgehalten hat: die Träger der Linien-spektra der chemischen Elemente sind ihre positiven Atomionen. Dazu tritt als weiteres spezielles Resultat der Satz: Wie die spektralanalytische Untersuchung zeigt, kann ein Atom desselben chemischen Elementes positive Atomionen von verschiedener Wertigkeit bilden, also durch die elektrische Dissoziation eins oder mehrere negative Elektronen verlieren.

Gegen die experimentelle Begründung der zwei vorstehenden Sätze dürfte wenig einzuwenden sein. Dagegen scheint mir ein früher von mir aufgestellter Satz nicht genügend experimentell begründet zu sein, nämlich die Folgerung, daß Dupletserien von einwertigen, Tripletserien von zweiwertigen positiven Atomionen emittiert werden. Ich kam zu dieser Folgerung durch einen Vergleich der Doppler-Effekte bei den Serienlinien des Wasserstoffs und bei den Linien des Quecksilbers. Seitdem ich indes mehr und mehr erkannt habe, daß die Bewegung von Kanalstrahlen verschiedener Art, welche von gleichem Kathodenfall erzeugt werden, durch Zusammenstöße und Ausstrahlung (vgl. § 3) verschieden stark gedämpft werden kann, halte ich das Resultat jenes Vergleiches für zweifelhaft und bin der Ansicht, daß es durch die bisherigen Beobachtungen nicht ausgeschlossen ist, daß dasselbe positive Atomion sowohl Duplet- als Tripletserien emittieren kann.

Noch ein wichtiges Resultat ist aus der obigen Tabelle zu entnehmen. Obwohl in der Chemie Helium und Argon keine Valenzen betätigen, vermögen sie doch unter dem Stoß

1) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen p. 447. Leipzig 1902.

der Kanal- und Kathodenstrahlen ebenso wie die übrigen Elemente negative Elektronen abzugeben und positive Atomionen in den Kanalstrahlen zu bilden. Hieraus dürfte zu folgern sein, daß die Zahl der Stufen der elektrischen Dissoziation, welche wir mit der Energiekonzentration in den Kathoden- und Kanalstrahlen erzielen können, nicht zu beschränken ist auf die Zahl der Valenzen, welche in der Chemie den einzelnen Elementen für die Erklärung der Struktur der Moleküle zugeschrieben werden. Folgen wir einem Gedankengange<sup>1)</sup>, den ich über die abtrennbaren neutralisierenden negativen Elektronen der chemischen Elemente entwickelt habe, so können wir diese Verhältnisse vielleicht in folgender Weise charakterisieren. In der Chemie betätigen sich beim Aufbau der Moleküle nur die an der Oberfläche der Atome liegenden negativen Elektronen (Valenzelektronen); die Wirkung der Kathoden- und Kanalstrahlen beschränkt sich dagegen nicht auf die an der Oberfläche der Atome liegenden negativen Elektronen, dank ihrer Energie, die gewaltig groß ist verglichen mit ihrer Masse, vermögen diese Strahlen auch aus dem Innern der Atome negative Elektronen herauszutreiben. Die Erfahrung der Spektralanalyse über die chemischen Atome reicht weiter als diejenige der Chemie; sie erschließt uns nicht bloß Erscheinungen an der Oberfläche, sondern auch Vorgänge im Innern der chemischen Atome.

Kombinieren wir endlich die Tatsache, daß die neutralen Atome vieler Elemente im zugänglichen Gebiet des Spektrums keine Linien besitzen, mit der ziemlich gesicherten Tatsache, daß sie im zugänglichen Spektrum dann gewisse Linien emittieren, wenn sie ein negatives Elektron verloren haben, und wieder ein davon verschiedenes Spektrum, wenn sie mehr negative Elektronen verloren haben, so liegt folgender Gedankengang nahe. Die Emissionszentra der Serien- oder auch Funkenlinien sind gemäß dem Zeeman-Effekt ebenfalls negative Elektronen, sie müssen auch schon im neutralen Atom vorhanden sein, nur scheinen die Frequenzen ihrer Schwingungen so groß zu sein, daß sie im unzugänglichen Ultraviolett liegen. Wenn aber ein negatives Elektron, das im neutralen Atom

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 8. p. 883. 1907; 9. p. 85. 1908. Vgl. auch Jahrb. d. Rad. u. Elektronik 5. p. 124. 1908.

die Aufgabe hat, eine positive Ladung zu neutralisieren, aus dem Atom fortgenommen wird, so werden die Frequenzen jener Elektronen kleiner, sie rücken in das zugängliche Spektrum, analog dem Vorgang, daß durch Zurückdrehung der Schrauben, welche die Saiten eines Musikinstrumentes spannen, die Töne des Instrumentes erniedrigt werden. Wenn diese Folgerung einigermaßen der Wirklichkeit entspricht, dann müssen sich uns sofort folgende Fragen aufdrängen. Gibt es unter den zahlreichen Elementen nicht einige, deren Atome schon im neutralen Zustand im zugänglichen Spektrum solche Frequenzen besitzen, welche durch die Ionisierung in die Frequenzen der Funkenlinien übergehen? Sind vielleicht die seltenen Erden solche Elemente? Ferner müssen wir annehmen, daß die Bindung der Valenzelektronen an die eigenen Atome dadurch mehr oder weniger geändert werden kann, daß mehrere Atome zu einem Molekül zusammentreten; ist dies der Fall, führt dann nicht auch schon diese Änderung der Bindung abtrennbarer negativer Elektronen solche Frequenzen des Atoms in das zugängliche Spektrum, welche bei vollständiger Ionisierung des Atoms als Funken- oder Serienlinien erscheinen? Oder, mit anderen Worten, besitzen manche Verbindungen neben den Bandenspektren der Valenzelektronen nicht auch Spektra, welche nichtabtrennbaren Elektronen des Atominnern eigen sind? Diese Fragen zu beantworten, ist nicht Sache menschlicher Spekulation und Phantasie, die gegenüber der Mannigfaltigkeit und Fremdartigkeit der inneren Welt des Atoms arm und unfähig ist, sondern es wird Sache einer ausdauernden experimentellen Forschung sein.

Ein großer Teil der Resultate der vorstehenden Untersuchung ist der Güte und Lichtstärke des verwendeten Spektrographen zu verdanken. Die Mittel zu seinem Bau wurden mir von der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin bewilligt. Mehrere der übrigen verwendeten Apparate hat mir Hr. Dr. H. Hauswaldt in Magdeburg zur Verfügung gestellt; hierfür möchte ich ihm auch an dieser Stelle danken.

(Eingegangen 16. Juni 1908.)

, aus  
enzen  
Spek-  
der  
nnen,  
diese  
dann  
bt es  
tome  
solche  
n die  
t die  
an-  
genen  
, daß  
dies  
der  
enzen  
voll-  
linien  
Ver-  
ronen  
n des  
, ist  
egen-  
Welt  
einer

inter-  
ktro-  
n mir  
aften  
arate  
gung  
nken.

Fig. 236.

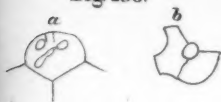


Fig. 232.

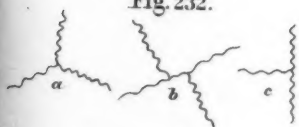


Fig. 233.



Fig. 235.



Fig. 238.



Fig. 240.

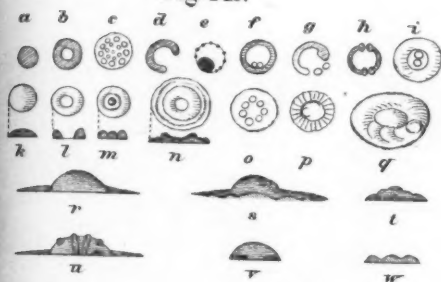


Fig. 241.

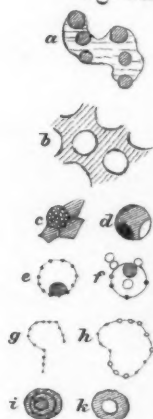


Fig. 231<sup>b</sup>

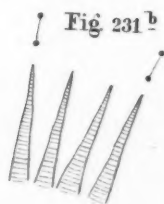


Fig. 231<sup>a</sup>

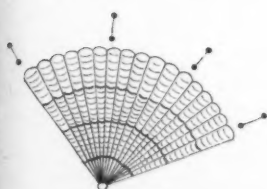


Fig. 234.

Fig. 239.

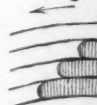
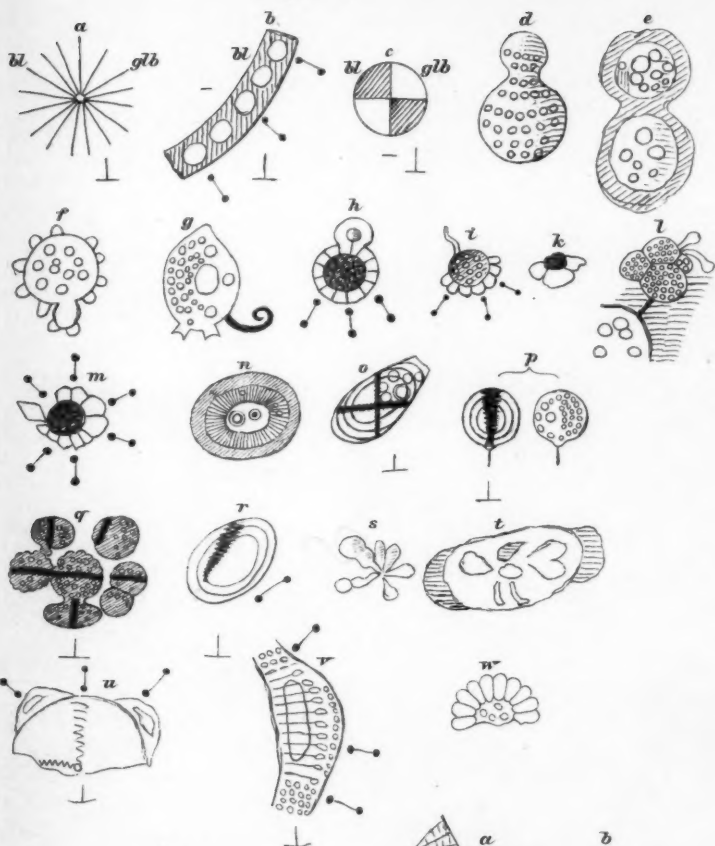


Fig. 239.

Fig. 238.



241.



Fig. 250.



Fig. 244 e

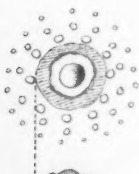


Fig. 247.

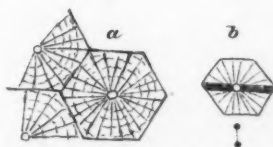


Fig. 246.





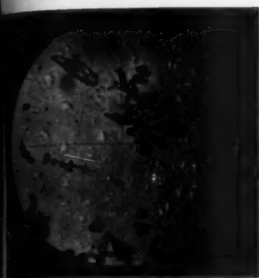


Fig. 244a.  
Durchgehendes Licht.  
Vergr. 82.



Fig. 244c.  
⊥ Nicolsche Prismen.



Fig. 245.  
Schwefeldampf auf Uhr-  
glas kondensiert, lang-  
sam erkaltet.

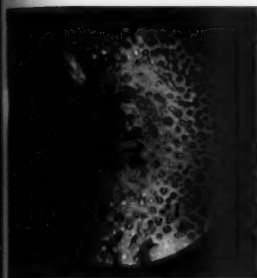


Fig. 244b.  
Reflektiertes Licht.

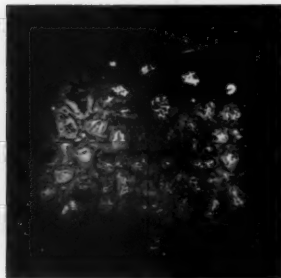


Fig. 244d.  
Reflektiertes Licht.

Fig. 244a, b, c, d Schwefeldampf auf Glas kondensiert.

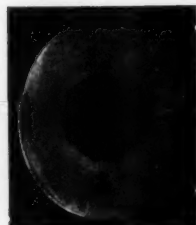


Fig. 237a.  
Negative Staubfigur.



Fig. 237b.  
Positive Staubfigur.

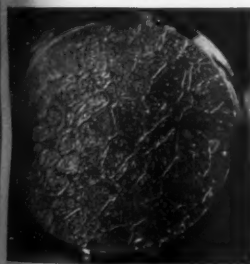


Fig. 237c.  
Schwefel in 22 Jahren aus  
Lösung in Schwefelkohlenstoff  
kristallisiert.

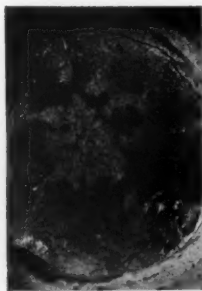


Fig. 237d.  
Negative Staubfigur.

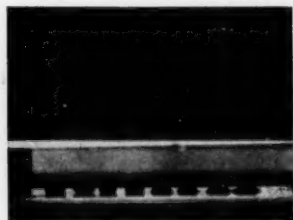


Fig. 230.  
Schwefeltropfen bei abnehmender  
Temperatur aus demselben Glas-  
rohr getropft.

G. Quincke.

6

81

...negative ...positive ...



Fig. 243a.  
⊥ Nicolische Prismen [---]



Fig. 243b.  
⊥ Nicolische Prismen [---]  
Vergr. 75.



Fig. 243c.  
⊥ Nicolische Prismen [---]  
und Gipsplatte von  $\lambda$  /

Schwefel zwischen zwei Glasplatten geschmolzen, schnell erkaltet und aufgewärmt.



Fig. 248a.  
⊥ Nicolische Prismen [---]  
Vergr. 10.

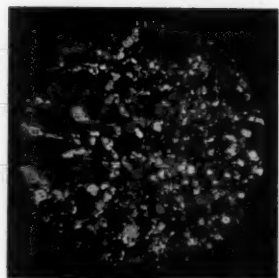


Fig. 248b.  
⊥ Nicolische Prismen [---]  
Vergr. 120.



Fig. 248c.  
Natürliches Licht.  
Vergr. 120.

Anno

Anno

Dichroitische Sphärokristalle von Schwefel.



Fig. 249 a.  
Polarisator  $\mid$   
Vergr. 75.



Fig. 249 b.  
Polarisator  $\rightarrow$

Anormaler und normaler Dichroismus von Schwefel bei  $163^{\circ}$  geschmolzen.

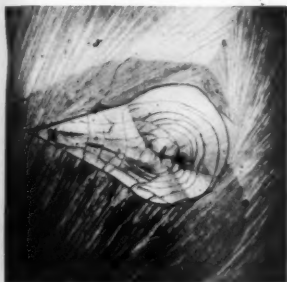


Fig. 250 a.  
Polarisator  $\mid$



Fig. 250 b.  
Polarisator  $\mid$



Fig. 250 c.  
Polarisator  $\mid$



Fig. 250 d.  
 $\perp$  Nicol'sche Prismen.

G. Quincke.

5

8



